



**Ana Sofia  
Milheiro Lima  
da Costa Marques**

**Valorização Orgânica do Subproduto da Destilação  
do Bagaço de Uva**





**Ana Sofia  
Milheiro Lima  
da Costa Marques**

**Valorização Orgânica do Subproduto da Destilação  
do Bagaço de Uva**

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica da Professora Doutora Ana Paula Duarte Gomes, Professora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro





## **o júri**

presidente

**Prof. Dr. Luís António da Cruz Tarelho**

Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

**Prof. Dr. Ana Paula Duarte Gomes**

Professora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

**Prof. Dr. Ana Isabel Espinha da Silveira**

Professora Auxiliar Departamento Ciências e Engenharia de Ambiente, Faculdade Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa



## **agradecimentos**

Gostaria de agradecer à minha orientadora, Prof. Doutora Ana Paula Gomes, pela ajuda que me dedicou durante a execução deste trabalho

Agradeço também à minha família pelo apoio e incentivo que sempre me deu.

A todos os outros que de um modo ou de outro me apoiaram e aos meus colegas de curso agradeço pela amizade e companheirismo que fizeram este caminho mais fácil e agradável de percorrer.



## palavras-chave

Valorização orgânica, compostagem, resíduos orgânicos agrícolas, bagaço de uva

## resumo

A gestão de resíduos é uma questão cada vez mais relevante na sociedade actual, face à sua crescente produção. Além da preservação da saúde pública e da protecção do ambiente, consideradas as motivações mais antigas para a gestão de resíduos, têm vindo a surgir ao longo do tempo novos factores que condicionam a gestão de resíduos, tais como a consciencialização de que os resíduos podem ser encarados como fonte de recursos; o reconhecimento de que é importante fechar o ciclo de modo a prevenir perdas e o interesse pelo envolvimento de todas as partes interessadas e pela cooperação intermunicipal. A tomada de decisão sobre qual o melhor destino a dar a cada tipo de resíduo está condicionada pelo cumprimento das metas comunitárias relativas à deposição de resíduos biodegradáveis em aterro, decorrendo da lei dos aterros, que transpõe a Directiva 1999/31/CE, de 26 de Abril, e ainda da necessidade de aumentar, de forma significativa, os quantitativos de materiais a valorizar por reciclagem material, ou outras formas de valorização, em conformidade com a estratégia da UE de evoluir para uma sociedade para a reciclagem.

Em Portugal, a produção média anual de bagaço de uva, resultante da produção de vinho, é de 52 500 kg. Actualmente os destinos dados a este subproduto variam desde o seu processamento para ração animal, até à produção de óleo a partir das grainhas, à sua utilização como biocombustível e à deposição no solo, tal e qual. A valorização orgânica do bagaço de uva surge como mais uma alternativa. Hoje em dia, grande parte deste subproduto é vendida a outras empresas que procedem à sua valorização.

A compostagem é uma tecnologia adequada ao tratamento, à reciclagem e à valorização de biomassas como por exemplo os resíduos orgânicos de origem agro-industrial, florestal e a fracção orgânica de RSU. Pode ser definida como a decomposição biológica e estabilização de substratos orgânicos, sob condições que permitam o desenvolvimento de temperaturas termófilas, como resultado da produção biológica de calor, originando um produto final estável, livre de organismos patogénicos e infestantes de plantas, que possa ser aplicado no solo com benefícios para a produção vegetal.

Realizou-se um projecto de compostagem à escala piloto, de modo a avaliar a degradabilidade do bagaço de uva destilado para obtenção de um composto estabilizado e com características favoráveis à fertilização de solos e crescimento das plantas. De modo a otimizar estes aspectos foram testadas diferentes condições operatórias, nomeadamente temperaturas mesófilas (40°C) e termófilas (55°C), e inoculações do bagaço de uva destilado, com resíduo de aviário e casca de laranja. Foi ainda analisado o efeito da correcção calcária de acidez, utilizando  $\text{CaCO}_3$ .

Os ensaios experimentais dividiram-se em quatro fases: uma fase preliminar foi feita com dois reactores a 40°C e outros dois a 55°C, com bagaço de uva destilado simples ou inoculado com resíduo de aviário. A fase seguinte, designada primeira fase, consistiu em dois ensaios, com quatro misturas diferentes cada (bagaço de uva simples, bagaço inoculado com resíduo de aviário ou com casca de laranja e com  $\text{CaCO}_3$ ), um a 40°C e outro a 55°C. Na segunda fase realizou-se um ensaio com as mesmas 4 misturas mas com uma fase inicial mesófila para controlo do pH e posterior reacção a temperatura termófila. A terceira, e última fase, baseou-se num ensaio de compostagem de bagaço de uva inoculado com diferentes razões de resíduo de aviário (90:10, 70:30 e 50:50), também com início a temperaturas mesófilas seguido de um período a temperaturas termófilas.

Nos diferentes ensaios foram monitorizados parâmetros como a temperatura, o teor de  $\text{CO}_2$ , humidade, pH, sólidos voláteis e cinzas. Em alguns ensaios determinou-se a variação dos hidratos de carbono, lípidos e proteínas entre o início e o final do processo.

O produto obtido foi avaliado através da produção relativa de biomassa obtida em ensaio de vaso, indicativo de fitotoxicidade, da razão C:N e do teor de substâncias húmicas.

O grau de conversão foi superior para os ensaios em que se utilizou o resíduo de aviário como inóculo e mais ainda quando se controlava o pH recorrendo a um prolongamento de uma fase inicial mesófila seguido da reacção à temperatura de 55°C, sugerindo que o pH é um parâmetro determinante. Das diferentes razões bagaço de uva:resíduo de aviário experimentadas obteve-se um grau de conversão superior para a razão 50:50.

A avaliação do grau de estabilização e maturação do composto revelou que não apresenta fitotoxicidade para o crescimento de plantas, mas necessita de um estudo mais aprofundado relativamente ao teor de substâncias húmicas. Do mesmo modo é necessário estudar outros parâmetros tais como microbiológicos e respirométricos de modo a estabelecer a qualidade do produto da compostagem do bagaço de uva.

De acordo com os resultados obtidos, uma aposta na valorização orgânica do subproduto da destilação do bagaço de uva deverá ser acompanhada de uma avaliação económica das diferentes alternativas.

## keywords

Organic valorization, composting, organic agricultural wastes, grape marc

## abstract

Waste management is an important issue nowadays due to its increasing production. Beyond public health and environment protection, the classic drivers for waste management, there are other such as the resource value of waste, closing the loop, institutional and responsibility issues, and public awareness. The decision making on which is the best destination of each waste type is conditioned by the fulfillment of communitarian legislation related to biodegradable waste disposal, the Directive 199/31/EC, 26<sup>th</sup> April and by the need of raising the quantity of materials to recycle and to valorize, according to EU strategy "recycling society".

In Portugal, the annual production of grape marc, resulting from wine production, is 52 500 kg. The current destinations of this byproduct vary from animal feed processing to grapeseed oil production, use as biocombustible and sanitary landfill disposal, with no treatment. The organic valorization of grape marc represents an alternative choice. Currently, most of grape marc is sold to other companies to be valorized.

Composting is a technology which is adjusted to the treatment, recycling and valorization of biomass such as agro-industrial organic waste, forest and organic fraction of MSW. It can be defined as de biological decomposition and stabilization of organic substrates under conditions that lead to thermophilic temperatures, with biological heat production, resulting in a stable product, free of pathogens and plant seeds, which can be used on soil, with benefits to plant growth.

One carried out a composting project, at pilot scale, to evaluate the biodegradability of this substrate in order to obtain a stable compost with suitable characteristics to soil fertilization and plant's growth. Regarding the optimization of these aspects it was tested different environmental conditions, especially mesophilic (40°C) and thermophilic (55°C) temperatures, and inoculations using poultry litter and orange skin. One also studied the effect of acidity correction with lime ( $\text{CaCO}_3$ ).

The experimental essays can be divided into four parts: the first one was a preliminary essay where two reactors operated at 40°C and the other two at 55°C, with grape marc alone or with poultry litter. The next phase consisted in two essays, with four different mixtures each (grape marc, grape marc with poultry litter, grape marc with orange skin and with lime), the first at 40°C and the other at 55°C. In the second phase one carried out an essay using the same four mixtures but at mesophilic temperatures at the beginning of the process to pH control followed by thermophilic temperature. The third and last phase was based on the composting of grape marc inoculated with different ratios of poultry litter (90:10, 70:30, 50:50), also using thermophilic temperatures at the beginning and then thermophilic temperature.

During the different essays on monitored parameters like temperature, CO<sub>2</sub> fraction, moisture, pH, volatile solids and ash. During some of the essays one also determined the variation of carbon hydrate, lipids and proteins at the beginning and at the end of the process.

The final product was assessed through the relative yield of biomass in vessel tests, indicative of phytotoxicity, the C:N ratio and humic substances.

The conversion was higher at the essays in which one used poultry litter and even higher when pH control, with initial mesophilic condition, was carried out suggesting that pH is a determining parameter. Between the different ratios grape marc : poultry litter experimented the highest conversion was achieved to the ratio 50:50. Even so, generally the achieved conversions were not high enough.

The compost stability and maturity assessment revealed that it's not phytotoxic for plant's growth, but it is necessary to carry out more studies related to the humic substances. By the same way, it is necessary to study other parameters such as microbiologic and respirometric ones in order to evaluate the grape marc composting product quality.

Accordingly with the results, to invest in organic valorization should be met by an economical assessment of the various alternatives.



Nomenclatura .....	ix
Capítulo 1. Introdução .....	1
1.1. Gestão de resíduos – retrospectiva história .....	1
1.2. Descrição do Propósito do Estudo.....	1
Capítulo 2. O processo de compostagem .....	5
2.1. Caracterização e desenvolvimento do processo de compostagem .....	5
2.2. Parâmetros de Controlo da Compostagem .....	6
2.2.1. Parâmetros Físicos .....	7
2.2.2. Parâmetros Químicos.....	11
2.2.3. Parâmetros Biológicos.....	14
2.3. Vantagens e Desvantagens da Compostagem .....	15
Capítulo 3. O Subproduto da destilação do bagaço de Uva .....	17
3.1. Origens do subproduto da destilação do bagaço de uva.....	17
3.2. Bagaço de Uva Destilado .....	18
3.3. O estado da arte na valorização do bagaço de uva destilado.....	19
Capítulo 4. O Composto .....	21
4.1. Avaliação da Qualidade do Composto .....	21
4.1.1. Estabilização e Maturação .....	21
4.1.2. Humidade .....	25
4.1.3. pH .....	25
4.1.4. Razão ponderal C:N.....	26
4.1.5. O Rótulo Ecológico .....	26
4.2. Vantagens da aplicação do composto no solo .....	27
4.2.1. A utilização do composto e os gases com efeito de estufa.....	28
4.3. Desvantagens da aplicação de composto não maturado no solo .....	29
Capítulo 5. Ensaio Laboratoriais de Compostagem.....	31
5.1. Objectivos.....	31
5.1.1. Objectivo Geral.....	31
5.1.2. Objectivos Específicos .....	31
5.2. Instalação Laboratorial .....	31
5.3. Plano Experimental .....	34
5.4. Controlo do Processo.....	36
5.4.1. Análise da Fase Gasosa .....	36
5.4.2. Análise da Fase Sólida.....	36
5.5. Caracterização do Substrato Orgânico .....	38
5.5.1. Fase Preliminar, 1ª e 2ª Fases .....	38
Capítulo 6. Apresentação e discussão dos Resultados Experimentais .....	43
6.1. Monitorização dos ensaios de compostagem.....	43

6.1.1. Teor de CO <sub>2</sub> ao longo do processo .....	43
6.1.2. Caracterização do material compostado e grau de conversão .....	44
6.2. Ensaio Preliminar .....	45
6.3. 1ª Fase.....	46
6.3.1. Teor de CO <sub>2</sub> .....	46
6.3.2. Caracterização do material compostado e grau de conversão .....	49
6.4. 2ª Fase.....	60
6.4.1. Teor de CO <sub>2</sub> ao longo dos ensaios .....	60
6.4.2. Caracterização do material compostado e grau de conversão .....	62
6.5. 3ª Fase.....	68
6.5.1. Teor de CO <sub>2</sub> ao longo do processo .....	68
6.5.2. Caracterização do material compostado e conversão .....	69
6.6. Determinação dos coeficientes estequiométricos das reacções .....	73
6.7. Determinação da biodegradabilidade do bagaço de uva destilado .....	80
6.8. Velocidade de reacção .....	82
6.9. Avaliação do material compostado .....	84
6.9.1. Razão C:N .....	84
6.9.2. Ensaio de vaso .....	85
6.9.3. Substâncias Húmicas .....	87
6.10. Cumprimento dos critérios para atribuição do rótulo ecológico .....	90
Capítulo 7. Conclusões .....	91
Bibliografia .....	Bibl-1

## Índice de Figuras

pag.

Figura 1 - Representação esquemática da Instalação Laboratorial .....	31
Figura 2 - Reactores de compostagem da instalação.....	32
Figura 3 - Pormenor de um reactor da instalação.....	32
Figura 4 - Unidade de controlo térmico .....	32
Figura 5 - Unidade de Medida.....	33
Figura 6 – Unidade de Controlo .....	33
Figura 7 - Analisador de CO <sub>2</sub> .....	33
Figura 8 - Bagaço de uva destilado (substrato simples).....	38
Figura 9 - Variação do teor de CO <sub>2</sub> no gás de exaustão e do caudal de ar de alimentação ao longo do tempo nos ensaios da 1ª fase .....	46
Figura 10 - Volume de CO <sub>2</sub> acumulado ao longo do tempo nos ensaios da 1ª fase.....	48
Figura 11 – Variação do pH do sólido em compostagem e da purga ao longo do ensaio de compostagem do bagaço de uva simples, a 40°C (esquerda) e 55°C (direita).....	51

Figura 12 - Grau de conversão dos sólidos voláteis, para o ensaio de compostagem do bagaço de uva destilado simples, a 40° e 55°C, para 588 e 404 horas, respectivamente	51
Figura 13 - Variação do valor do pH do sólido em compostagem e da purga ao longo do ensaio de compostagem do bagaço de uva com resíduo de aviário, a 40°C (esquerda) e 55°C (direita) .....	53
Figura 14 - Grau de conversão dos sólidos voláteis, para os ensaios de compostagem de bagaço de uva inoculado com resíduo de aviário, a 40° e 55°C, para 588 e 404 horas, respectivamente .....	53
Figura 15 - Variação do valor do pH do sólido em compostagem e da purga ao longo do ensaio de compostagem do bagaço de uva inoculado com casca de laranja, a 40° e 55°C .....	55
Figura 16 - Grau de conversão dos sólidos voláteis, para os ensaios de compostagem de bagaço de uva inoculado com casca de laranja, a 40° e 55°C, para 588 e 404 horas, respectivamente .....	56
Figura 17 - Grau de conversão dos sólidos voláteis, para o ensaio de compostagem do bagaço de uva destilado com correcção calcária de acidez, a 40° e 55°C, para 588 e 404 horas, respectivamente.....	57
Figura 18 - Variação do valor do pH da massa sólida em compostagem e da purga ao longo do ensaio de compostagem do bagaço de uva destilado, com correcção calcária de acidez, a 40° e 55°C .....	58
Figura 19 - Variação do teor de CO <sub>2</sub> e do pH da massa sólida em compostagem, nos ensaios da 1ª fase .....	59
Figura 20 - Variação do teor de CO <sub>2</sub> no gás de exaustão e caudal de ar de alimentação nos diferentes reactores .....	61
Figura 21 - Volume de CO <sub>2</sub> acumulado e da temperatura da massa em compostagem, em função do tempo de compostagem, para os diferentes reactores.....	62
Figura 22 - Composições ponderais iniciais e finais nos diferentes compostores.....	64
Figura 23 - Graus de conversão dos diferentes componentes, para cada um dos compostores, para 690 horas de reacção.....	64
Figura 24 - Variação do valor do pH da massa sólida em compostagem e da purga ao longo do ensaio de compostagem em cada um dos compostores.....	66

Figura 25 - Variação do teor de CO <sub>2</sub> e pH (esquerda) e da temperatura e do pH (direita) da massa sólida para os compostores no ensaio da 2 <sup>a</sup> fase.....	67
Figura 26 - Variação do teor do CO <sub>2</sub> no gás de exaustão e caudal de ar de alimentação nos compostores .....	68
Figura 27 - Volume de CO <sub>2</sub> acumulado ao longo do tempo nos três compostores.....	69
Figura 28 - Composições ponderais dos substratos iniciais e dos produtos finais da compostagem, para os três compostores .....	71
Figura 29 - Grau de conversão dos diferentes componentes orgânicos para os ensaios de compostagem do bagaço de uva inoculado com 10% e 30% (450 horas) e 50% (616 horas) de resíduo de aviário.....	71
Figura 30 - Variação do valor do pH da massa sólida em compostagem e da purga ao longo do ensaio de compostagem do bagaço de uva inoculado com 10%, 30% e 50% de resíduo de aviário .....	73
Figura 31 - Determinação dos coeficientes estequiométricos das reacções dos diferentes ensaios .....	76
Figura 32 - Massa de sólidos voláteis presentes na massa em compostagem em cada ensaio, nos momentos de amostragem (SV <sub>exp</sub> ) e estimada (SV <sub>est</sub> ) .....	78
Figura 33 - Volume de CO <sub>2</sub> acumulado e grau de conversão de sólidos voláteis ao longo dos vários ensaios.....	79
Figura 34 - Volume de CO <sub>2</sub> e grau de conversão para 475 horas de reacção nos vários ensaios .....	80
Figura 35 - Grau de conversão para 475 horas de reacção nos ensaios de compostagem do bagaço de uva inoculado com 10%, 30% e 50% de resíduo de aviário sua regressão linear.....	81
Figura 36 - Velocidade da reacção e temperatura de operação ao longo do processo em cada compostor .....	83
Figura 37 - Variação da massa de carbono húmico total e da taxa de humificação durante o período de maturação .....	88
Figura 38 - Variação do teor de ácidos húmicos e da razão AH/AF ao longo do período de maturação .....	89

## Índice de Tabelas

pag.

Tabela 1 - Comparação do valor como fertilizante entre um estrume normal e o bagaço de uva (Pato, 1992).....	18
Tabela 2 - Interpretação dos resultados da produção relativa, em ensaios de vaso (Gonçalves e Baptista, 2001 citada em Ministério Ambiente (2006)) .....	23
Tabela 3 - Critérios para atribuição a compostos do Rótulo Ecológico Europeu de acordo com a Decisão 2006/799/CE de 3 de Novembro.....	27
Tabela 4 - Condições operacionais dos ensaios experimentais .....	35
Tabela 5 - Parâmetros e técnicas de análise da fase sólida.....	37
Tabela 6 - Caracterização Inicial do Substrato: bagaço de uva destilado simples .....	39
Tabela 7 - Caracterização do substrato orgânico inoculado: bagaço de uva destilado + resíduo de aviário para todos os ensaios realizados .....	40
Tabela 8 - Caracterização do substrato orgânico inoculado: bagaço de uva destilado + casca de laranja.....	41
Tabela 9 - Caracterização do substrato orgânico com correcção calcária de acidez.....	42
Tabela 10 - Caracterização do produto final da compostagem do bagaço de uva simples, a 40° e 55°C .....	50
Tabela 11 - Variação do pH do sólido no ensaio de compostagem do bagaço de uva simples, a 40° e 55°C .....	50
Tabela 12 - pH e volume das purgas recolhidas nos ensaios de compostagem do bagaço de uva simples, a 40° e 55°C .....	50
Tabela 13 - Valor de pH e volume dos condensados recolhidos nos ensaios de compostagem do bagaço de uva destilado simples, a 40° e 55°C .....	51
Tabela 14 - Caracterização do produto final da compostagem do bagaço de uva com resíduo de aviário, a 40 e 55°C.....	52
Tabela 15 - Variação do pH da fase sólida ao longo do ensaio de compostagem do bagaço de uva destilado inoculado com aviário, a 40° e 55°C .....	52
Tabela 16 - Valor do pH e volume das purgas recolhidas ao longo dos ensaios de compostagem do bagaço de uva destilado inoculado com resíduo de aviário, a 40° e 55°C .....	52

Tabela 17 - Valor de pH e volume dos condensados recolhidos nos ensaios de compostagem do bagaço de uva destilado inoculado com resíduo de aviário, a 40° e 55°C .....	53
Tabela 18 - Caracterização do produto final da compostagem do bagaço de uva destilado inoculado com casca de laranja, a 40° e 55°C .....	54
Tabela 19 - Variação do pH da fase sólida ao longo do ensaio de compostagem do bagaço de uva destilado inoculado com casca de laranja, a 40° e 55°C .....	54
Tabela 20 - Valor do pH e volume das purgas recolhidas ao longo dos ensaios de compostagem do bagaço de uva destilado inoculado com casca de laranja, a 40° e 55°C .....	55
Tabela 21 - Valor de pH e volume dos condensados recolhido nos ensaios de compostagem do bagaço de uva destilado e inoculado com casca de laranja, a 40° e 55°C .....	55
Tabela 22 - Caracterização do produto final da compostagem do bagaço de uva destilado com correcção calcária de acidez, a 40° e 55°C .....	56
Tabela 23 - Variação do pH da fase sólida ao longo do ensaio de compostagem do bagaço de uva destilado com correcção calcária de acidez, a 40° e 55°C .....	57
Tabela 24 - Valor do pH e volume das purgas recolhidas ao longo dos ensaios de compostagem de bagaço de uva destilado com correcção calcária de acidez, a 40° e 55°C .....	57
Tabela 25 - Valor de pH e volume dos condensados recolhidos no ensaio de compostagem do bagaço de uva destilado, com correcção calcária de acidez, a 40° e 55°C .....	58
Tabela 26 - Caracterização dos produtos finais da compostagem dos diferentes compostores .....	63
Tabela 27 - Valores de pH da massa sólida, ao longo do ensaio em cada compostor .....	65
Tabela 28 - Valor do pH e volume das purgas recolhidas ao longo do ensaio de compostagem em cada um dos compostores .....	65
Tabela 29 - Valor do pH e volume dos condensados recolhido em cada um dos reactores..	66
Tabela 30 - Caracterização dos produtos finais de compostagem do bagaço de uva com 10%, 30% e 50% de resíduo de aviário .....	70
Tabela 31 - Variação do pH da fase sólida ao longo do ensaio para o bagaço de uva inoculado com 10%, 30% e 50% de resíduo de aviário .....	72

Tabela 32 - Valor do pH e volume das purgas recolhidas ao longo dos ensaios de compostagem do bagaço de uva inoculado com 10%, 30% e 50% de resíduo de aviário .....	72
Tabela 33 - Valor do pH e volume dos condensados recolhidos nos ensaios de compostagem do bagaço de uva inoculado com 10%, 30% e 50% de resíduo de aviário.....	73
Tabela 34 - Fórmulas empíricas obtidas para os substratos e para os compostos nos diferentes ensaios.....	74
Tabela 35 - Equações estequiométricas das reacções nos diferentes ensaios.....	75
Tabela 36 - Coeficientes estequiométricos a partir dos vários componentes orgânicos .....	75
Tabela 37 - Coeficientes estequiométricos das reacções a partir do volume de CO <sub>2</sub> e massa de SV .....	77
Tabela 38 - Valores da razão C:N para os substratos e produtos finais de compostagem ....	84
Tabela 39 - Resultado do teste de vaso e índice de germinação para o bagaço de uva tal e qual .....	85
Tabela 40 - Resultados do teste de vaso e índice de germinação para os produtos da compostagem do bagaço de uva simples, inoculado com aviário ou casca de laranja e com correcção de pH .....	86
Tabela 41 - Resultados do teste de vaso e índice de germinação para os produtos de compostagem do bagaço de uva inoculado com diferentes razões de resíduo de aviário .....	87
Tabela 42 - Análise do cumprimento dos critérios para o rótulo ecológico.....	90





## NOMENCLATURA

AF	Ácidos Fúlvicos	
AH	Ácidos Húmicos	
B	Biodegradabilidade ou fracção de sólidos voláteis biodegradáveis	
B.U.	Bagaço de uva	
bcc	base cinza constante	
bs	Base seca	
bssc	Base seca sem cinza	
btq	Base tal e qual	
COT	Carbono orgânico total	[g]
CSTR	Continuous stirred tank reactor	
$\epsilon'$	Rendimento do processo em base seca sem cinzas	$[\text{kg}_{\text{svcomp}}/\text{kg}_{\text{svres}}]$
FAS	"Free Air Space", Porosidade livre	$[\text{m}_f^3 \cdot \text{m}_r^{-3}]$
GEE	Gases com efeito de estufa	
H	Teor de humidade do material	$[\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{kg}_\text{H}^{-1}]$
HC	Composição em hidratos de carbono do material	
IG	Índice de germinação	$\frac{g_{\text{biomassa sec } d_{\text{amostra}}}}{g_{\text{biomassa sec } d_{\text{branco}}}}$
IH	Índice de Humificação	$[\text{gC húmico total}/\text{gCOT}]$
L	Fracção de lenhina, em base seca sem cinza	$[\%]_{\text{bssc}}$
$m_i$	Massa de i	[g]
M	Massa molar	$[\text{g}/\text{mol}]$
m/m	Fracção em massa	$[\text{g}/\text{g}]$
SVest	Massa de sólidos voláteis estimada	[g]
SVexp	Massa de sólidos voláteis determinada experimentalmente	[g]
N	Normalidade	$[\text{eq.}/\text{dm}^3]$
PTN	Condições Normais de Pressão e temperatura ( $1,013 \times 10^5$ Pa e 273K)	
$Q_a$	Caudal de ar de alimentação	$[\text{L} \cdot \text{min}^{-1}]$
$r_{\text{CO}_2}$	Velocidade de produção de $\text{CO}_2$	$[\text{mg}_{\text{CO}_2} \cdot \text{g}_{\text{sv}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}]$
SV	Composição em sólidos voláteis do material	$[\text{kg}_{\text{SV}}/\text{kg}_\text{R}]$
t	Tempo	[Horas]
v/v	Fracção em volume	
$V_{\text{CO}_2}$	Volume acumulado de $\text{CO}_2$	$[\text{dm}^3 \text{ PTN}]$
$V_{\text{molar}}$	Volume molar	$[\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$
$w_{iS}$	Fracção de i em base seca sem cinza	$[\text{kg}_i/\text{kg}_S]$

$w_{jcc}$	Fracção de j em base cinza constante	$[kg_j/kg_{CC}]$
$w_{jR}$	Fracção de j em base seca	$[kg_j/kg_R]$
$w_{zR}$	Fracção de cinzas em base seca	$[kg_z/kg_R]$
$Y_{CO_2,est}$	Coefficiente de degradação de massa de sólidos voláteis por massa de $CO_2$ produzida estimado	$[dm^3_{CO_2}/g_{SVdeg}]$
$Y_{CO_2exp}$	Coefficiente de degradação de massa de sólidos voláteis por massa de $CO_2$ produzida experimental	$[dm^3_{CO_2}/g_{SVdeg}]$

## ABREVIATURAS

Coef.	coeficiente
Deg.	degradado

## **CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO**

### **1.1. GESTÃO DE RESÍDUOS – RETROSPECTIVA HISTÓRIA**

A Natureza é feita de um conjunto variado de ciclos segundo os quais um determinado elemento dá origem a outro que, por sua vez, origina outro e assim sucessivamente até que, em determinada altura, um dará origem ao primeiro. Os ciclos em certo ponto podem cruzar-se dando origem a cadeias e relações complexas entre todos os seres vivos e não vivos existentes. Sem qualquer tipo de intervenção, estes ciclos conferiam à Natureza um estado de equilíbrio que rapidamente respondia a pequenos potenciais desvios. O Homem no início do seu desenvolvimento adaptou-se à Natureza e sobrevivia de acordo com as suas regras, caçando, pescando e comendo os frutos das árvores, mudando de local de acordo com as suas necessidades e deixando o local anterior pronto para que a Natureza fizesse o seu trabalho. O Homem tinha portanto pouca influência sobre o ambiente e era parte integrante da Natureza como qualquer outra espécie. No entanto, com a descoberta do fogo o Homem percebeu que podia fixar-se num determinado local pois era então possível destruir a vegetação natural dos terrenos e torná-los solos cultiváveis. Com o início da prática agrícola era possível responder às necessidades da crescente população, numa altura em que a caça e a pesca já não suprimiam as necessidades básicas da vida humana. É portanto, desta época que datam os primeiros desequilíbrios da Natureza provocados pelo Homem, os quais, desde então têm alterado o ambiente original.

A civilização foi-se desenvolvendo cada vez mais e, com a Revolução Industrial as sociedades depararam-se com um crescimento significativo dos volumes de produção de todo o tipo de produtos que se traduziram num aumento do bem-estar social e o concomitante crescimento da população, tecnologia e sistemas económicos. O lado negativo desta realidade prende-se com o facto de a referida crescente produção acarretar uma também crescente produção de resíduos. No início os resíduos gerados eram basicamente constituídos de restos vegetais e excrementos, humanos e animais, que aos poucos foram dando lugar a resíduos provenientes da indústria. Aos poucos atingiu-se um nível de quantidade de resíduos ao qual a Natureza já não era capaz de responder em tempo útil, isto é, a taxa de geração dos resíduos tornou-se superior à sua taxa de degradação. Tal situação levou a outros problemas tais como preocupações com a saúde pública, primeiramente, e mais tarde, problemas relacionados com a protecção do ambiente. Surgiu assim a necessidade de minimizar este problema e começaram a dar-se os primeiros passos naquilo que hoje é entendido como a gestão de resíduos.

### **1.2. DESCRIÇÃO DO PROPÓSITO DO ESTUDO**

Actualmente, são várias as motivações para a gestão de resíduos. Além da preservação da saúde pública e da protecção do ambiente, no sentido da prevenção das emissões, consideradas as motivações mais antigas para a gestão de resíduos, têm vindo a surgir ao longo do tempo novos factores que condicionam a gestão de resíduos. São elas a consciencialização de que os resíduos não são apenas isso mesmo, mas que podem ser encarados como fonte de recursos; o reconhecimento de que é importante fechar o ciclo de

modo a prevenir perdas, quer materiais quer energéticas; e o interesse pelo envolvimento de todas as partes interessadas e pela cooperação intermunicipal (Wilson, 2007).

Contudo, o modo como a gestão de resíduos é feita está condicionado pelo cumprimento das metas comunitárias relativas à deposição de resíduos biodegradáveis em aterro, decorrendo da lei dos aterros (DL 152/2002, de 23 de Maio), que transpõe a Directiva 1999/31/CE, de 26 de Abril, e ainda da necessidade de aumentar de forma significativa os quantitativos de materiais a valorizar por reciclagem material ou outras formas de valorização (nomeadamente energética), em conformidade com a estratégia da UE de evoluir para uma sociedade para a reciclagem (Matos et al, 2008).

O Plano Estratégico dos Resíduos Agrícolas está ainda numa fase preliminar, contudo, tendo em conta outros planos já existentes, é de esperar que a estratégia aponte igualmente para a redução da deposição em aterro de resíduos biodegradáveis, os quais constituem grande percentagem dos resíduos agrícolas. Tal justifica-se com o facto de os resíduos orgânicos, quando enterrados no solo do aterro sofrerem uma degradação biológica anaeróbia que tem como consequências a libertação de metano e uma elevada quantidade de lixiviado. Entre outras alternativas, as estratégias para a valorização dos resíduos orgânicos passam pela valorização orgânica, nomeadamente a compostagem. Além da perspectiva do tratamento dos resíduos orgânicos, uma das motivações para a valorização orgânica nos dias de hoje, especificamente em Portugal, é a necessidade de matéria orgânica nos solos. De acordo com o Relatório do Estado do Ambiente 1999 (Direcção Geral do Ambiente, 2000), em Portugal Continental apenas 11% dos solos cultivados contém matéria orgânica suficiente. A matéria orgânica tem um papel preponderante nos solos portugueses, uma vez que estes apresentam valores de capacidade de troca catiónica e de pH abaixo dos valores desejados para a prática agrícola. De acordo com o Manual Básico das Práticas Agrícolas (Ministério da Agricultura Desenvolvimento Rural e Pescas, 1999) o teor em matéria orgânica de um solo é importante para as culturas, pois cumpre diversas funções relacionadas com a estrutura do solo, retenção e circulação de água, fontes de nutrientes, suporte à actividade microbiológica e fixação do CO<sub>2</sub>.

Assim, a matéria orgânica está directamente relacionada com a capacidade produtiva do solo e consequente resistência à erosão. Existe uma grande quantidade de processos, sejam eles químicos e/ou físicos, muitas vezes acelerados pelas actividades antropogénicas, que causam a degradação dos solos e os tornam susceptíveis à erosão. Por seu turno, a erosão é um dos principais factores conducentes à desertificação - processo de degradação ambiental que se pode considerar praticamente irreversível. Na maioria das vezes devido à utilização incorrecta das técnicas agrícolas e à desflorestação, ocorre a degradação química do solo, de variadas formas das quais as se salienta a perda de nutrientes e de matéria orgânica, a salinização, a alcalinização, a poluição e a acidificação, devendo, pois, uma política agrícola responsável ter como prioridade a sua conservação. Como estratégias fundamentais para impedir a degradação do solo e promover a sua recuperação, no que se refere à prática agrícola pode proceder-se (i) ao reforço do seu teor em matéria orgânica, (ii) ao melhoramento da sua estrutura, (iii) à minimização das perdas devidas à erosão e a outros factores através do uso eficiente da água no solo, (iv) do acréscimo das reservas de nutrientes e da eficiência da respectiva reciclagem e, ainda, (v) da manutenção da biodiversidade da vegetação e do solo (Direcção Geral do Ambiente, 2000).

Neste contexto, é então importante decidir qual o melhor destino a dar aos resíduos agrícolas, nomeadamente os resíduos orgânicos. A decisão sobre a melhor alternativa passa por estudos que incluam uma análise ambiental, tecnológica e económica. O estudo que aqui se

apresenta aborda sob o ponto de vista tecnológico um dos possíveis tratamentos a dar aos resíduos orgânicos em geral e ao bagaço de uva destilado em particular, a compostagem.

O substrato em questão é o subproduto da destilação do bagaço de uva. Já pela sua designação é possível perceber que não se trata de um mero resíduo, mas sim de um subproduto. As hipóteses de utilização e valorização do bagaço de uva já em prática são inúmeras. Assim, e considerando a definição de resíduo (qualquer substância ou objecto de que o detentor se desfaz ou tem intenção ou obrigação de se desfazer (DL 178/2006, de 5 de Setembro) *versus* subproduto (materiais resultantes do processo de fabrico, que venham a ser utilizados como matéria-prima noutros processos de produção (CCDR centro, 2006), é mais correcto identificar o bagaço de uva como um subproduto, sem prejuízo de serem aplicáveis os mesmos procedimentos de gestão aplicados aos resíduos.

De acordo com Silva L. (2003), a produção média anual de vinho em Portugal atinge os 7 000 000 hL, o que corresponde a uma vinificação de 10 000 000 ton/ano de uvas. Ao considerar-se que por cada 100 L de vinho se obtém em média (dependendo do tipo de vinho) 26,72 kg de subprodutos, em Portugal, anualmente teremos cerca de 187 040 ton de subprodutos, em valor absoluto. Destes, depois de retirado o sarro, a borra líquida e produzido o bagaço por destilação, restam os engaços, as películas e a grainha que representam cerca de 7,5 kg/hL, ou seja 52 500 kg de subproduto.

Actualmente os destinos dados a este subproduto variam desde o seu processamento para ração animal, à produção de óleo a partir das grainhas, à sua utilização como biocombustível e à deposição no solo, tal e qual. A valorização orgânica do bagaço de uva surge como mais uma alternativa. Actualmente, grande parte deste subproduto é vendida a outras empresas que procedem à sua valorização.

O objectivo deste estudo é avaliar o potencial de aproveitamento orgânico do subproduto da destilação do bagaço de uva, ou seja, o bagaço de uva destilado.

Para tal, realizou-se um projecto de compostagem à escala piloto, de modo a avaliar a degradabilidade deste substrato para obtenção de um composto estabilizado e com características favoráveis à fertilização de solos e crescimento das plantas. De modo a otimizar estes aspectos foram experimentadas diferentes condições ambientais e misturas do bagaço de uva destilado com outros resíduos orgânicos. É importante relembrar que a colocação no solo do bagaço de uva destilado tal e qual, isto é, sem passar por qualquer tipo de tratamento, tem mostrado desde sempre resultados muito positivos nas culturas, nomeadamente na vinha, pelo que os parâmetros exigidos ao composto obtido após compostagem deverão compensar o esforço eventualmente investido no processo. Por este motivo o estudo teve igualmente em consideração a comparação dos parâmetros de qualidade do composto e do subproduto, tal e qual.



## **CAPÍTULO 2. O PROCESSO DE COMPOSTAGEM**

A compostagem não é uma prática recente. Um dos primeiros registros da aplicação desta técnica na agricultura data do período do Império de Akkad, na Mesopotâmia, há cerca de 4500 anos atrás. Desde então várias civilizações, incluindo chineses, egípcios, gregos e romanos, amontoavam em pilhas a matéria vegetal, estrume, restos de comida e outros tipos de resíduos orgânicos e, deixavam-nos a decompor e a estabilizar até estarem prontos para serem devolvidos ao solo (zeroresíduos, 2008).

Após a descoberta de Liebig, nos anos 40 do século XIX do princípio da nutrição mineral das plantas, começou-se a generalizar o uso dos adubos minerais na lavoura que apresentavam diversas vantagens, desde a facilidade de transporte, armazenamento e manuseamento até à espectacularidade da resposta obtida em termos de produção vegetal, aos rendimentos obtidos e melhorias na produtividade das culturas, tendo substituído os fertilizantes orgânicos até aí usados (Santos, 2001).

A compostagem é uma tecnologia adequada ao tratamento, à reciclagem e à valorização de biomassas como por exemplo os resíduos orgânicos de origem agro-industrial, agro-pecuária, florestal e a fracção orgânica de RSU, assumindo cada vez mais importância em virtude da produção de resíduos ter aumentado nos últimos anos (Santos, 2007).

Segundo Haug (1993) compostagem pode ser definida como a decomposição biológica e estabilização de substratos orgânicos, sob condições que permitem o desenvolvimento de temperaturas termófilas, como resultado da produção biológica de calor, originando um produto final que seja suficientemente estável, livre de organismos patogénicos e infestantes de plantas, que pode ser aplicado no solo com benefícios para a produção vegetal. É sobretudo um processo aeróbio, ou seja, a decomposição dos substratos orgânicos é feita na presença de oxigénio e os produtos do seu metabolismo são a água e o dióxido de carbono, acompanhados pela libertação de calor.

O processo de compostagem envolve a decomposição da matéria orgânica por microrganismos que ocorrem tanto no ar como no solo e, por isso, ocorre naturalmente. No entanto, o processo pode ser acelerado pela intervenção do Homem (Brito, 2007), através do controlo de certos parâmetros, de modo a obedecer a determinados requisitos técnicos e económicos.

### **2.1. CARACTERIZAÇÃO E DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE COMPOSTAGEM**

Segundo Santos (2007), num sistema de compostagem podem ser consideradas três etapas.

- ✓ A primeira etapa corresponde ao processamento das biomassas e inclui a separação de materiais recuperáveis, de acordo com os requisitos do produto final (se aplicável), a redução da dimensão e ajustamento das propriedades do material como, por exemplo, a humidade e a relação entre o carbono e o azoto.
- ✓ A etapa seguinte corresponde ao processo de compostagem propriamente dito e consiste no processo de decomposição aeróbia da fracção orgânica por microrganismos.
- ✓ A última etapa de um sistema de compostagem é o pós-processamento, para afinamento do composto, no qual se realiza um tratamento mecânico que tem como finalidade melhorar as características físicas (ex: granulometria e remoção de inertes) (Santos, 2007).

A compostagem propriamente dita, que ocorre na segunda etapa, é um processo biológico no qual as condições físicas, químicas e microbiológicas se vão alterando com o decorrer do processo de modo interdependente, podendo distinguir-se três fases principais. No início do processo, todo o material se encontra à temperatura ambiente, mas uma vez criadas as condições apropriadas, os microrganismos multiplicam-se na massa em compostagem e ocorre um rápido aquecimento até cerca dos 45°C permanecendo mais ou menos constante – fase mesófila (Gomes, 2001). Esta fase dura os primeiros 2 ou 3 dias e de forma facultativa relativamente à existência do oxigénio (Matos e Pereira, 2003). Nesta fase começam por ser metabolizadas as substâncias bioquímicas mais facilmente biodegradáveis, cuja metabolização é realizada por microflora heterogénea e heterotrófica da gama mesófila (Bertoldi et al, 1983). Deste metabolismo resulta a produção de ácidos orgânicos que fazem descer o pH do sistema a valores de 4,5-6 (Santos, 2001). Nesta fase ocorre o que se chama de hidrólise ácida do substrato e há uma grande actividade metabólica caracterizada por processos exotérmicos que elevam rapidamente a temperatura do material para valores da gama termófila – fase hidrolítica (Santos, 2001) e consequentemente a flora microbiana altera-se, através de uma selecção natural, sobretudo relacionada com a temperatura, para microrganismos que apresentam temperaturas óptimas de crescimento acima dos 45°C (bactérias e fungos termófilos), ocorrendo simultaneamente a morte da população mesófila. Com a multiplicação destes microrganismos a temperatura rapidamente se eleva para os 55°-60°C iniciando a metabolização de macromoléculas como as proteínas, os lípidos e os hidratos de carbono. Esta fase é designada por termófila ou degradação activa. Ainda nesta fase, verifica-se o aumento do pH para valores alcalinos devido à metabolização dos ácidos orgânicos formados na fase anterior. A fase de degradação activa implica uma quantidade adequada de oxigénio disponível, bem como de água e, nestas condições são produzidos o dióxido de carbono, amoníaco, água e outros metabolitos intermédios. É igualmente produzido calor, que justifica o crescente aumento da temperatura, podendo atingir os 70°C. A fase termófila tem uma duração dependente da temperatura.

À medida que as fontes de carbono se tornam cada vez mais escassas, a intensidade dos processos metabólicos vai diminuindo e, como consequência, a temperatura do sistema começa a baixar até atingir a temperatura do ambiente (Santos, 2001). Esta nova fase designa-se fase de arrefecimento ou de maturação. Nela ocorre a colonização por populações mesófilas que realizam processos favoráveis à degradação de compostos mais lentos como a celulose e a lenhina em colóides húmicos estreitamente associados a elementos minerais (Santos, 2001). A fase de maturação tem duração variável podendo durar desde algumas semanas até alguns meses.

## **2.2. PARÂMETROS DE CONTROLO DA COMPOSTAGEM**

Os principais factores que são importantes controlar, no processo de compostagem, são aqueles que directa ou indirectamente influenciam o metabolismo dos microrganismos responsáveis pela decomposição da matéria orgânica e sua transformação num produto estável e rico em substâncias húmicas (Santos, 2007). Esses parâmetros podem ser divididos em diferentes classes: parâmetros físicos, químicos e biológicos.



### 2.2.1. Parâmetros Físicos

Estes parâmetros estão directamente ligados ao metabolismo dos microrganismos e são eles a temperatura, a humidade e a presença de oxigénio que, por sua vez está relacionada com o arejamento e com a porosidade livre.

#### 2.2.1.1. Temperatura

A temperatura é um parâmetro fundamental no controlo do processo de compostagem sendo considerado o mais crítico devido à sua influência nas taxas metabólicas e na estrutura da população microbiana (Miller, 1996). Conforme já foi descrito na secção 2.1, ao longo do processo de compostagem, devido ao metabolismo aeróbio dos microrganismos, é libertado calor, sendo raramente produzido calor devido às reacções químicas (Miller, 1996). Esse calor na massa em compostagem faz variar a temperatura do sistema e em consequência disso e juntamente com outros factores, a capacidade dos microrganismos para crescer, metabolizar e sobreviver é grandemente afectada.

As fases do processo de compostagem mencionadas são, como se pode constatar, definidas sobretudo pela temperatura em que ocorrem: fase mesófila, termófila e de arrefecimento. A fase mesófila não é uma fase crítica, em relação à temperatura, uma vez que consiste num crescimento e multiplicação intensas dos microrganismos resultando num aumento da temperatura para a gama termófila, pelo que os microrganismos são apenas sucedidos por outros, não inviabilizando o processo. Contudo, a contínua libertação de calor que ocorre na fase termófila pode elevar a temperatura do sistema para valores próximos de 50°-60°C. O atingir destes valores de temperatura é um aspecto muito importante e necessário para a compostagem, no seu verdadeiro sentido. Isto, porque as elevadas temperaturas actuam como agente de pasteurização (Haug, 1993), uma vez que a maioria das espécies patogénicas são rapidamente eliminadas por efeito directo do calor sobre os constituintes vitais, tais como o DNA e as proteínas (Gomes, 2001). Quando a temperatura atinge valores superiores a 60°C ocorre a auto-inibição da compostagem, pois as elevadas temperaturas impedem ou retardam o crescimento da maioria dos microrganismos presentes, diminuindo assim a decomposição da matéria orgânica. É aquilo a que se chama o suicídio microbiano (Bertoldi *et al*, 1983).

Desta forma, é imprescindível controlar a temperatura do processo, de modo a atingir os objectivos pressupostos na compostagem. O controlo da temperatura da massa em compostagem pode ser conseguido ajustando o caudal de ar, de maneira a remover o excesso de calor, por convecção e por arrefecimento provocado pela evaporação da humidade do resíduo, conseguindo assim encurtar o tempo de reacção (Bach *et al*, 1987). Quando se trata de uma pilha sem arejamento forçado o controlo da temperatura é feito através da altura da pilha e do revolvimento (Matos e Pereira, 2003).

Os requisitos da Environmental Protection Agency (EPA) para a redução significativa de organismos patogénicos são no sentido de o material ser mantido a 40°C pelo menos durante 5 dias e a 55°C durante 4 horas, no mínimo. Se este período a 55°C for prolongado para 3 dias, aquando do uso de sistemas com arejamento forçado, ou 15 dias no caso das pilhas, é conseguida uma redução adicional dos microrganismos patogénicos (Matos e Pereira, 2003).

Nakasaki *et al*, (1985) realizaram ensaios de compostagem em condições isotérmicas controladas a 50, 60 e 70°C, usando lamas de tratamento de efluentes

domésticos e verificaram que o mesmo grau de conversão é atingido mais rapidamente a 60°C; a taxa específica de produção de CO<sub>2</sub> atinge o valor maior a 70°C, no entanto, o número de células viáveis é menor do que a 50 ou 60°C; a temperatura ótima deve ser a que produz uma taxa máxima de produção de CO<sub>2</sub> conduzindo a um determinado grau de conversão o mais rapidamente possível, o que se verifica a 60°C ().

#### 2.2.1.2. Humidade

Outro parâmetro a controlar e que está directamente ligado ao metabolismo dos organismos é a humidade. O teor em humidade é definido como a quantidade de água existente por unidade de massa de mistura húmida (em massa ou volume). Em teoria, seria desejável conduzir o processo de compostagem como no caso das lamas activadas, fazendo o arejamento forçado de uma suspensão orgânica com cerca de 100% de água. No entanto, esta seria uma prática economicamente inviável. Ao mesmo tempo, verifica-se que tal não é necessário, uma vez que com teores de humidade não inferiores a 50% o processo de compostagem decorre favoravelmente (Matos e Pereira, 2003).

De acordo com Santos (2007) a massa em compostagem deve ter teores de humidade compreendidos entre os 45 e os 65%. Para teores de humidade inferiores a 40%, a actividade microbiana decresce devido aos requisitos fisiológicos dos microrganismos, uma vez que os nutrientes só são assimilados pelos microrganismos se as paredes celulares semi-permeáveis destes se encontrarem na forma dissolvida, e devido ao facto de diminuir o transporte dos próprios microrganismos, passando a humidade a ser um factor limitante do processo (Gomes, 2001 e Miller, 1996). O teor mínimo em humidade para o qual se verifica actividade microbiológica é de 12 a 15% e próximo destes valores o processo de compostagem é progressivamente mais lento. Para valores superiores a 65% a água ocupa os espaços livres impedindo o ar de circular pelos interstícios existentes entre as partículas da biomassa. Tal facto leva a que a difusão do oxigénio seja dificultada, criando assim condições de anaerobiose, desfavoráveis ao processo de compostagem.

Logo no início do processo, na etapa atrás designada como fase de processamento da biomassa, o teor em humidade deverá ser determinado e se necessário corrigido para os valores considerados óptimos para o processo. Assim, se a humidade do resíduo for demasiado baixa e inferior à gama ótima, a correcção pode efectuar-se por simples irrigação do material com água ou pela mistura com outro resíduo orgânico de humidade superior. É o caso da co-compostagem de resíduos. Por outro lado, se o teor em humidade determinado for superior à gama ótima pode optar-se por uma das seguintes alternativas (Gomes, 2001):

- Reciclar material já compostado e seco;
- Adicionar um resíduo absorvente, com ou sem reciclagem de material compostado;
- Adicionar um agente “bulking” para fornecer estrutura e porosidade ao material;
- Providenciar uma agitação constante através de equipamento mecânico, ou
- Secar o material, ao ar ou em estufa, antes de compostar.

Ao longo do processo, devido à elevação da temperatura, parte da água presente no material em compostagem é perdida por evaporação. Por outro lado, como resultado do processo metabólico, é produzida uma grande quantidade de água, que contribui para encharcar o material preenchendo os espaços entre as partículas (Matos e Pereira, 2003).

Nem sempre o calor produzido no processo metabólico é suficiente para evaporar toda esta água formada, ocorrendo portanto a formação de lixiviados, com elevada carga orgânica, que necessitam de ser convenientemente tratados (Gomes, 2001). Foram realizados estudos nos quais se verificou ser possível descrever a variação da humidade ao longo do processo através de um balanço térmico, tendo-se obtido valores calculados e experimentais satisfatoriamente concordantes (Bach *et al*, 1987), permitindo assim o controlo deste parâmetro.

### 2.2.1.3. Oxigénio

Sendo a compostagem um processo sobretudo aeróbio, a necessidade de oxigénio é obrigatória para o metabolismo dos microrganismos. Ora, o fornecimento de oxigénio é feito através do fornecimento de ar à massa em compostagem, de modo a que o oxigénio não venha a ser um factor limitante. Conhecendo a composição química do substrato a compostar (Gomes, 2001) e a extensão da degradação durante a compostagem (Haug, 1983), através de cálculos estequiométricos é possível prever o consumo de oxigénio. A necessidade de oxigénio estequiométrico para a oxidação dos compostos orgânicos pode variar entre 1,0 g (O<sub>2</sub>) /g (SV) para resíduos altamente oxigenados, tais como a celulose, até 4,0 g (O<sub>2</sub>) /g (SV) para hidratos de carbono saturados (Haug, 1980). Conhecendo o teor de O<sub>2</sub> no ar é fácil chegar à necessidade de ar estequiométrico.

Contudo, deve sempre fornecer-se um excesso de ar, relativamente às necessidades estequiométricas, de modo a assegurar condições completamente aeróbias. Isto pode ser avaliado através das concentrações de oxigénio nos gases de exaustão. A concentração de oxigénio residual nos gases de exaustão tem de ser suficiente para assegurar a difusão do oxigénio até aos espaços vazios no interior das partículas (Gomes, 2001).

Mas o arejamento do sistema não tem apenas a função de oxigenação, tem também a função de remover calor em excesso. As taxas das reacções bioquímicas aumentam exponencialmente com o aumento da temperatura (Haug, 1993). No entanto, quando o aumento das temperaturas é demasiado elevado este parâmetro torna-se limitante e pode conduzir ao colapso térmico. Assim, aumentando o fornecimento de ar consegue-se aumentar a taxa de remoção de calor. Considerando que o oxigénio liberta cerca de 3260 cal/g O<sub>2</sub>, através da estequiometria consegue estimar-se a quantidade de calor libertada ao longo do processo de compostagem (Haug, 1993). Este calor libertado na decomposição da matéria orgânica eleva a temperatura do ar seco e do vapor de água da corrente de arejamento ao mesmo tempo que fornece o calor latente de vaporização e aquece a água evaporada da massa em compostagem até à temperatura dos gases de saída. A sua remoção é efectuada pela corrente gasosa húmida e quente que abandona o sistema, sendo insignificantes os efeitos da radiação e da condução. Durante o arejamento, cerca de 90% do calor é removido por via do mecanismo de vaporização e o restante na forma de calor sensível (Gomes, 2001).

Outra função da adição de ar, e também uma consequência, é a remoção da humidade existente na massa em compostagem. Ao contactar com a massa em compostagem o ar fornecido ao substrato é aquecido. Como a quantidade de vapor de água contido no ar saturado aumenta exponencialmente com a temperatura, se as condições termófilas forem mantidas, podem ser removidas quantidades apreciáveis de vapor de água ao composto. O ar que abandona o material húmido em compostagem pode considerar-se como estando saturado e à temperatura desse material (Haug, 1993).

De um modo geral, a quantidade de ar necessário para a remoção de calor é superior à necessária para garantir o oxigénio estequiométrico ou a secagem do material. Assim, excepto nas situações em que os substratos têm um elevado teor em humidade, desde que esteja assegurado o controlo da temperatura do material em compostagem, está automaticamente assegurado o fornecimento de oxigénio para a respiração microbológica, não havendo o perigo de a quantidade de oxigénio se tornar limitante, ou de o sistema arrefecer exageradamente diminuindo a taxa de actividade biológica (Gomes, 2007).

### *Tecnologia*

O principal objectivo do design do equipamento de arejamento é a renovação do ar a uma taxa suficiente para que o oxigénio esteja sempre disponível. Tal pode ser conseguido de uma de duas formas: fazendo as partículas moverem-se através da massa de ar – agitação mecânica – ou mantendo as partículas paradas, fazendo o ar circular entre elas – ventilação (Diaz *et al*, 1993). A agitação mecânica apresenta algumas desvantagens tais como maior dificuldade na manutenção do oxigénio residual no caso de a agitação não ser contínua e, como consequência maiores custos de operação no caso de o ser. Por outro lado, a agitação contínua é prejudicial para alguns microrganismos, como por exemplo os fungos filamentosos, característicos do processo (Gomes, 2001).

De acordo com Sylla *et al* (2006), a ventilação pode ser natural passiva ou forçada. No caso da ventilação passiva, o recurso à convecção natural é considerado como uma alternativa interessante para a compostagem sustentável em áreas rurais uma vez que não requer equipamentos complexos, remeximentos ou dispositivos de arejamento. Os sistemas convencionais de arejamento passivo conduzem o ar até à massa em compostagem através de tubos perfurados e colocados na horizontal, relativamente ao reator, no fundo deste. Os mesmos autores, constataram que o arejamento proporcionado por este tipo de sistemas é reduzido e ineficaz, conduzindo a taxas de biodegradação baixas e a gradientes acentuados de temperatura entre a base e o topo da pilha. Assim, no estudo por eles conduzido, foram utilizados tubos igualmente perfurados, mas desta colocados na vertical, paralelamente ao reator, mostrando-se um método mais eficiente que o tradicional.

Relativamente à ventilação forçada, contínua, é um sistema que mantém o nível de oxigénio residual satisfatório e aumenta a rapidez da reacção (Cegarra *et al*, 2006). Pode ser conduzido por sucção ou por insuflação. No entanto, este último tem-se revelado mais eficiente na remoção de calor e vapor de água, apresentando uma degradação mais rápida e um produto final de melhor qualidade (Gomes, 2001). Outras vantagens do sistema de ventilação forçada por insuflação de ar são evitar a formação de líquidos e a colmatação dos orifícios da conduta de ar, favorecer a distribuição das temperaturas de modo uniforme, favorecer a porosidade da massa em compostagem e apresentar um fluxo de ar mais eficiente, uma vez que o ar seco e frio se movimenta melhor do que o ar quente e húmido que ocorre no sistema por sucção (Gomes, 2001).

### *Porosidade livre*

A difusão do ar através da massa em compostagem está relacionada com a estrutura da matriz. As ciências do solo podem servir de base para a compreensão da matriz do material em compostagem, que neste caso é a própria matriz. As transferências de calor, humidade e gases apresentam características em tudo semelhantes ao que sucede no solo, com a diferença que, na compostagem a densidade é superior (Miller, 1996). O conceito de

porosidade, ou fracção de vazios (“free air space” – FAS) relaciona a densidade específica, a massa total e a massa seca de um resíduo orgânico com o volume livre ou de vazios e representa na prática o espaço total livre para o ar. Pode ser determinado desde que sejam conhecidas as densidades “bulk”<sup>1</sup>, real<sup>2</sup> e o teor em humidade (Gomes, 2001).

No capítulo sobre a humidade já se referiu que o teor em humidade óptimo resulta de um balanço entre a necessidade simultânea dos microrganismos de água e de ar. Um valor do FAS aproximadamente 30% é recomendável para a maioria dos substratos e sistemas de compostagem (Haug, 1993).

### 2.2.2. Parâmetros Químicos

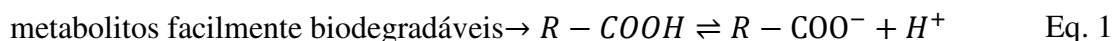
O ambiente químico no qual se desenvolve o processo de compostagem é igualmente importante e, no início do processo é importante criar as condições necessárias para que se desenrole com a melhor taxa de biodegradação e no menor tempo possível.

#### 2.2.2.1. pH

O pH é um parâmetro selectivo em relação à flora microbiana existente na massa em compostagem, pois está directamente ligado ao metabolismo dos microrganismos. Para valores de pH abaixo de 3, a maioria das bactérias não sobrevive, verificando-se igual resultado para valores superiores a aproximadamente 11,5, pois verifica-se que estes valores extremos provocam alterações no estado de ionização de vários componentes proteicos o que, por sua vez conduz a mudanças da estrutura física das proteínas e consequentemente à inactivação enzimática (Haug, 1993). Contudo, existem microrganismos que apresentam um óptimo de crescimento em pH ligeiramente ácido, principalmente fungos, enquanto outros se desenvolvem melhor em pH neutro, como é o caso da maioria das bactérias, ou alcalino. De uma forma geral os fungos são menos sensíveis à variação do pH do que as bactérias.

No processo de compostagem, a preocupação com o pH é, em parte, reduzida pelo facto de existir uma espécie de efeito tampão da própria massa em compostagem, desde que o processo permaneça aeróbio (Matos e Pereira, 2003). Tal acontece porque são produzidos, como resultado da decomposição, tanto um ácido fraco, o CO<sub>2</sub>, como uma base fraca, o NH<sub>3</sub>, proveniente da decomposição das proteínas, neutralizando, respectivamente o pH alcalino e ácido (Haug, 1993).

Durante os primeiros dias do processo, o pH da massa em compostagem diminui, na fase hidrolítica devido à produção de ácidos orgânicos de baixo peso molecular:



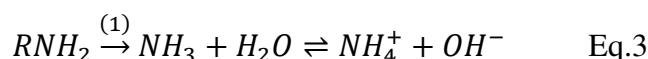
<sup>1</sup> A massa específica “bulk”, ou do substrato, refere-se à massa volúmica do substrato como um todo e determina-se num cilindro plástico com uma razão altura:diâmetro igual à do sistema reaccional (Gomes, 2001)

<sup>2</sup> A massa específica real, ou do sólido, refere-se à massa volúmica da matriz sólida e a sua determinação é feita através da deslocação de um fluído após desgasificação, de modo a penetrar nos poros.

Outro motivo para a descida do pH é o efeito acidificante resultante da dissolução do CO<sub>2</sub> produzido no metabolismo microbiano (Santos, 2001):



A degradação termófila que ocorre a seguir permite a recuperação do pH para valores de 8 a 8,5 (Matos e Pereira, 2003), ou mesmo 9, devido à metabolização dos ácidos orgânicos formados na fase hidrolítica. Ocorre também a libertação de bases constituintes das macromoléculas, por metabolização destas, e a produção de amoníaco a partir da degradação das proteínas e das bases azotadas. Tudo isto contribui para o aumento do pH (Santos, 2001).



De acordo com Matos e Pereira (2003), na fase de maturação o pH geralmente baixa para valores da ordem dos 7.

Valores baixos de pH durante o processo de compostagem têm sido a causa de problemas tais como (Sundberg, 2007):

- Corrosão;
- Maus cheiros;
- Decomposição lenta;
- Uso ineficiente das instalações;
- Baixa qualidade do composto obtido;
- Dificuldades em atingir temperaturas suficientemente elevadas para a sanitização do produto.

Contudo, existem formas de aumentar o pH que se têm mostrado efectivas. Segundo Sundberg (2007), elevadas concentrações de oxigénio diminuem a concentração máxima dos ácidos orgânicos e uma decomposição mais rápida desses ácidos, levando a um aumento mais rápido do pH e a produtos mais estáveis. O mesmo efeito, de acordo com Smårs *et al* (2002), pode ser obtido se a temperatura do processo for mantida na gama mesófila até que o pH dos condensados do gás de exaustão seja 5. Os mesmos autores consideram a possibilidade de ocorrer inibição da actividade microbiológica pela temperatura se estiverem presentes ácidos gordos de cadeia curta e pH baixo.

Na prática, não é muito fácil alterar o nível de pH de um sistema de compostagem devido a razões relacionadas com a perda de azoto e razões de ordem económica (Gomes, 2001).

#### 2.2.2.2. Razão ponderal C:N

Num sistema de compostagem, o carbono é essencial como fonte de energia para a actividade microbiana e como constituinte de grande parte da massa das células microbianas (Sanches, 2007). Como suporte à síntese microbiológica em sistemas biológicos, além das fontes de carbono, energia e oxigénio, é requisito obrigatório a

presença de um determinado número de nutrientes inorgânicos. Principal atenção tem sido dada ao azoto, no que respeita a sistemas de compostagem, devido ao facto de as quantidades necessárias deste nutriente relativamente aos outros serem tão grandes (Haug, 1993), uma vez que o azoto é essencial para a composição das proteínas (na síntese do protoplasma (Gomes, 2001)), e estas representam grande parte da biomassa microbiana (Sanches, 2007). Logo, o rápido crescimento dos microrganismos depende da disponibilidade de azoto e carbono (Brito, 2007).

Na compostagem, um dos mais importantes balanços de nutrientes é a razão carbono azoto (m/m), C:N. A razão C:N para as células microbiológicas é cerca de 10, o que teoricamente seria o valor adequado da razão C:N para o metabolismo celular (Gomes, 2001). No entanto, durante o metabolismo aeróbio, os microrganismos utilizam cerca de 15 a 30 grama de carbono por grama de azoto (Haug, 1993).

Razões C:N menores que 25 retardam a decomposição e favorecem a perda de azoto (Gomes, 2001), sob a forma gasosa ( $\text{NH}_3$ ), enquanto que o carbono está ainda na forma “ligada” em compostos mais dificilmente biodegradáveis (Matos e Pereira, 2003). Por outro lado, razões entre estes nutrientes muito elevadas têm efeito limitante no crescimento dos microrganismos, por falta de azoto (Sanches, 2007), e acima de C:N = 80 a degradação termófila é mesmo impedida (Matos e Pereira, 2003). Portanto, no caso de a razão C:N ser muito elevada é sempre possível fazer uma correcção do material com aditivos ou resíduos ricos em azoto, de modo a favorecer o processo de compostagem (Bertoldi et al, 1983).

Apesar de a relação C:N  $\approx$  30 ser favorável ao processo de compostagem, não significa que tal seja verdade para todos os sistemas, pois varia com as características específicas dos materiais a compostar, nomeadamente a disponibilidade destes nutrientes (Brito, 2007).

### Disponibilidade do azoto e do carbono

Nos materiais orgânicos o azoto encontra-se principalmente na forma orgânica, servindo de base de estimativa para o teor em proteína dos substratos orgânicos. Na fracção mineral o azoto está principalmente sob a forma de azoto amoniacal (Gomes, 2001). Deste modo, praticamente todo o azoto está disponível para ser utilizado pelos microrganismos.

Quando existe um excesso de azoto relativamente ao carbono e, por este motivo, o azoto não poder ser utilizado pelos microrganismos, este pode acumular-se e perder-se por volatilização ou por lixiviação (Brito, 2007). O conteúdo em azoto geralmente baixa durante o processo de compostagem, na maioria das vezes por volatilização do  $\text{NH}_3$ , mas nem sempre essa redução se reflecte em termos de fracção mássica que, pelo contrário, pode aumentar devido à mineralização da matéria orgânica, conduzindo a uma diminuição da razão C:N. Mais tarde no processo de compostagem, quando as temperaturas são mais baixas e a concentração de  $\text{NH}_3$  diminui, ocorre a recuperação do azoto devido à actividade das bactérias fixadoras de azoto (Gomes, 2001).

Grande parte do carbono é parte constituinte dos hidratos de carbono. Estes podem ser classificados de acordo com a sua natureza química, a sua utilização pelos microrganismos ou do ponto de vista nutricional. Neste último, podem identificar-se os hidratos de carbono disponíveis e os não disponíveis, conforme são ou não são susceptíveis de ataque por parte de determinadas enzimas (Gomes, 2001). Assim, dos hidratos de carbono constituintes das paredes celulares dos tecidos vegetais, a celulose e a

hemicelulose são relativamente fáceis de degradar. Ao contrário destes, a lenhina é uma forma resistente à degradação microbiológica. Por este motivo, as razões C:N dos materiais com elevada quantidade de lenhina devem ser mais altas do que os valores médios de 30, para iniciar a compostagem (Brito, 2007). Além de difícil de biodegradar este polímero reduz a disponibilidade de outros constituintes orgânicos (Lopez *et al*, 2005), isto é, dificulta o ataque dos microrganismos às outras moléculas por restrição física, diminuindo a superfície disponível para a penetração e actividade enzimática (Haug, 1993; Komilis e Ham 2003).

### 2.2.3. Parâmetros Biológicos

As populações microbiológicas determinam a velocidade a que se dá o processo de compostagem e a qualidade do produto final. Por sua vez, a sua actividade está dependente dos parâmetros físicos e químicos expostos nos pontos anteriores. Os fungos e actinomicetos são de grande importância na compostagem especialmente na fase final do processo, apesar de serem as bactérias que predominam na fase termófila, por motivos relacionados com interacções do ambiente físico-químico, ainda não clarificadas (Gomes, 2001).

No entanto, podem existir substratos que por algum motivo possuam grande défice na população microbiana, o que resulta num processo de compostagem extremamente lento, particularmente na fase inicial de adaptação dos microrganismos. Por esta razão, é comum recorrer à utilização de inóculos na compostagem. Outra razão que pode levar à utilização de inóculos é a necessidade específica de uma determinada enzima não sintetizada pelas populações residentes no substrato (Gomes, 2001).

No contexto da compostagem entende-se por inóculo uma mistura de várias culturas puras, produzidas em laboratório e especializadas na decomposição da matéria orgânica e na fixação do azoto. Um inóculo à base de enzimas no processo de compostagem, além de dispendioso, é desnecessário, já que a produção das enzimas pelos microrganismos é rápida e eficaz. Deste modo, só no caso já referido, de necessidade de enzimas específicas, faz sentido utilizar um inóculo deste tipo (Gomes, 2001).

Geralmente o que ocorre nos sistemas de compostagem, é a utilização de inóculo ou semente com o objectivo de aumentar uma determinada população microbiana adequada e introduzir um ou vários tipos de microrganismos mais eficientes do que os residentes. Tal é feito de um modo que se designa por “inoculação em massa”<sup>3</sup>, isto é em grandes quantidades relativamente à massa ou volume. Contudo, tal não se justifica em substratos não estéreis, pois que, com simples controlo dos parâmetros físicos e químicos já descritos é possível determinar as condições biológicas desejadas (Gomes, 2001). Os efeitos conseguidos traduzem-se na aceleração da fase mesófila ou termófila, de acordo com o inóculo e/ou fase do processo em que é feito.

Uma outra situação em que a adição de semente se justifica e tem demonstrado bons resultados é o caso de substratos orgânicos com uma razão C:N elevada, e em que o inóculo apresenta elevado teor de azoto pois assim contribuirá para o aumento do teor em azoto do substrato, diminuindo a referida razão, ou, em alternativa adicionando microrganismos fixadores de azoto, como é o caso das azotobacter (Gomes, 2001).

---

<sup>3</sup> Em oposição à “inoculação”, que é utilizada em Microbiologia e que consiste numa adição mínima de microrganismos provenientes de uma cultura pura (Gomes, 2001).



### **2.3. VANTAGENS E DESVANTAGENS DA COMPOSTAGEM**

Como qualquer outra técnica de tratamento de resíduos, a compostagem apresenta vantagens e desvantagens, perfeitamente reconhecidas.

As desvantagens ou limitações associadas ao processo de compostagem. Do ponto de vista técnico, o processo de compostagem exige uma maior disponibilidade de espaço, comparativamente a outros processos de tratamento (Santos, 2007). O tempo necessário para a obtenção de um produto com características desejáveis é também maior do que noutros processos. Este último aspecto faz com que a aceitação do composto no mercado não esteja ainda assegurada (Matos e Pereira, 2003).

Outra desvantagem é a produção de maus cheiros. Apesar de existirem já soluções para o problema, isso representa um custo adicional a ter em conta (Matos e Pereira, 2003).

Apesar de, tal como se referiu, existir uma redução da massa e do volume, e das consequentes vantagens no que respeita à deposição em aterro, essa redução quando comparada com a redução conseguida com outros processos é muito baixa, mas apenas no caso de se considerar como objectivo da compostagem a eliminação de resíduos e não a sua valorização (Matos e Pereira, 2003).

Uma última desvantagem a referir é que, do ponto de vista energético a compostagem é um processo pouco interessante na medida em que não existe tecnologia capaz de aproveitar a energia de baixa temperatura gerada no processo.

Relativamente às vantagens deste processo de reciclagem orgânica de resíduos é de realçar que só se cumprem se os processos escolhidos forem adequados, pois caso tal não se verifique as vantagens serão apenas parciais por resultar num produto de baixa qualidade, entre outras desvantagens. Assim, uma das vantagens a referir é o facto de ser um processo que pouco exige do ponto de vista tecnológico, nomeadamente o facto de requerer pouca quantidade de energia externa, e controlo técnico relativamente simples, o que, entre outras coisas, o torna um processo de baixo custo e por isso de uma forma geral, economicamente viável. Por outro lado, e de acordo com aquilo que permite que o processo seja identificado como compostagem, produz um produto final, o composto, com características de sanitização tais que todas as formas patogénicas são eliminadas devido à produção de calor verificada durante o processo, e que pode ser utilizado como fertilizante natural. De um outro ponto de vista, relacionado com a estratégia de gestão de resíduos, a compostagem permite pois a redução da quantidade de resíduos biodegradáveis depositados em aterro, não só porque podem ser utilizados para outros fins, não indo para o aterro, mas também porque no processo os resíduos sofrem uma redução de volume da ordem dos 20 a 40%, o que significa menor necessidade de espaço em aterro para estes resíduos (Matos e Pereira, 2003) e, devido ao seu grau de estabilização, uma grande redução da formação de lixiviados líquidos, que podem contaminar as águas subterrâneas e superficiais e necessitam de tratamento, e da formação de gases que têm também de ser tratados.

### **2.4. A COMPOSTAGEM E OS GASES COM EFEITO DE ESTUFA**

Nos dias de hoje, a opção por tecnologias de compostagem está relacionada com um balanço entre as vantagens e desvantagens associadas ao processo e ao substrato a utilizar. Para fazer esse balanço existem pois diferentes ferramentas, como por exemplo a análise do ciclo de vida. Esta é uma ferramenta da gestão de resíduos que consiste na compilação e

avaliação das entradas, saídas e impactes ambientais potenciais de um processo/ produto ao longo do seu ciclo de vida (NP EN ISO 14040, 1997). Nos últimos anos tem vindo a ser utilizada para determinar qual a melhor, isto é, ambientalmente preferível, opção para a recolha, tratamento, deposição ou utilização num fluxo específico. Os potenciais impactes dos sistemas biológicos de tratamento de resíduos, incluindo o seu potencial de poluição e contribuição para as alterações climáticas têm sido considerados na última década (Amlinger *et al*, 2008).

Amlinger *et al* (2008) realizaram estudos nos quais foram monitorizadas as emissões de CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>O de diferentes sistemas de compostagem, de forma a determinar a contribuição deste processo para os gases com efeito de estufa (GEE). Em qualquer dos sistemas, esta contribuição foi muito baixa (0,01 a 0,06 %). Contudo, tais resultados implicam que a matriz inicial tenha determinadas características, tais como uma razão C:N superior a 25 e inferior a 35; o teor em humidade inicial deve ser 65 – 70% e manter-se nos 50% ao longo do processo. Deve ter-se em consideração o bom arejamento, de modo a não existirem zonas anaeróbias, embora a relação entre a adição de um agente de porosidade e a emissão de GEE tenha sido descrita, devido à grande quantidade de factores interferentes. O mesmo estudo revelou que a adição de 10% (v/v) de composto maduro assegura a antecipação da formação de substâncias húmicas e uma efectiva retenção das fontes de carbono e azoto solúveis e voláteis.

As recomendações dos autores, específicas para a redução da emissão de N<sub>2</sub>O são a manutenção de elevada taxa de arejamento, operação do sistema a temperaturas entre 40 e 55/60°C o maior tempo possível e a remoção de elevadas concentrações de NH<sub>3</sub> através do pré-tratamento do gás em lavadores húmidos com ácido.

## **CAPÍTULO 3. O SUBPRODUTO DA DESTILAÇÃO DO BAGAÇO DE UVA**

### **3.1. ORIGENS DO SUBPRODUTO DA DESTILAÇÃO DO BAGAÇO DE UVA**

Em Portugal, a plantação da vinha inicia-se na época de repouso vegetativo, que ocorre entre Janeiro e Março. As videiras são distribuídas, quer pelos métodos tradicionais quer pelos modernos, mas tendo sempre o cuidado de permitir que quando a planta se estiver a desenvolver, a luz solar possa chegar aos cachos e que estes não sejam encobertos pelas folhas da videira. Este procedimento de distribuição das vinhas no solo, denominado condução, é determinante para a qualidade das uvas e tem o objectivo de proporcionar as melhores condições para o desenvolvimento das videiras no meio em que estão inseridas.

No início da Primavera a videira termina a época de repouso e inicia-se o ciclo vegetativo com o “choro” da videira, o “abrolhamento” ou “rebentação” dos gomos. Depois do nascimento das folhas e dos rebentos surgem os botões das flores e dá-se a floração que é caracterizada pela dilatação da ráquis das inflorescências e pela abertura das flores. Praticamente em simultâneo com a floração dá-se a fecundação que, sendo perfeita e não ocorrendo a queda da planta, originará bagos. Estes sofrem então um processo de maturação, crescendo de tamanho e alterando a sua composição química, nomeadamente o equilíbrio da acidez dos bagos. Estes, depois têm de amadurecer, atingindo um grau de açúcar ideal para a produção de vinho e, no caso do vinho tinto, a coloração e taninos adequados. No Outono, quando as temperaturas começarem a descer e as folhas a cair, a videira iniciará um novo processo de repouso até a próxima Primavera. Entretanto as uvas são colhidas durante as vindimas e transportadas para a adega onde sofrem, entre outros tratamentos, o desengace – processo de total ou parcial eliminação das partes lenhosas dos cachos de uvas – e são esmagadas dando origem ao sumo de uva ou mosto. A ordem pela qual se seguem as operações subsequentes depende do tipo de vinho que se vai produzir, branco, tinto ou rosé, mas são essencialmente processos de fermentação, para transformação do sumo de uva em vinho, prensagem, para separar as partes sólidas do líquido, decantação, etc., terminando no engarrafamento do vinho (infovini, 2008a, b, c).

Em determinada fase do processo de fabrico do vinho dá-se portanto a separação do mosto das partes sólidas. Aquilo que fica representa a parte sólida da própria uva, ou seja, as películas e as grainhas, que se vão juntar aos engaços também separados, formando o bagaço de uva (Peynaud, 1993). Assim, por bagaço de uva entende-se ser um conjunto sólido de massa, separável por escorrência ou prensagem da maior parte do líquido, constituído pelo engaço, películas e grainhas que ficam retidas no mosto depois de esmagadas as uvas (Pato, 1992).

O bagaço obtido é posteriormente prensado, de modo a poder aproveitar-se algum do líquido ainda retido nesta massa sólida, o qual tem um grau alcoólico semelhante ao vinho que se envasilhou. No entanto, mesmo depois desta operação de prensagem fica ainda retido algum líquido.

Depois da prensagem o bagaço pode ser armazenado, o que exige determinadas condições de conservação para esperar pelo momento de ser destilado ou lavado. Quando em grande quantidade, o bagaço deve ser conservado em tanques ou silos vedados do ambiente externo e deve prensar-se de modo a retirar do seio da massa todo o ar que o deterioraria. Também o topo do silo deve ser tapado com uma camada de barro e outra de areia, a qual deve ser mantida húmida.

Chegado o momento de destilar o bagaço será necessário transportá-lo, o que também deve ser realizado em determinadas condições de acondicionamento, sob pena da perda de até 50% da riqueza alcoólica, nomeadamente em tempo quente (Pato, 1992).

A destilação consiste na separação de elementos voláteis através do aquecimento das substâncias. No caso concreto do bagaço este é aquecido com a finalidade de separar o álcool dos restantes constituintes. Na destilação enológica aproveita-se a particularidade de o álcool evaporar à temperatura de 78,3° C, abaixo da temperatura de ebulição da água. O álcool evaporado é canalizado para um ambiente mais frio onde condensa (Pato, 1992).

Deste processo resulta então por um lado a bagaceira, que depois tem que ser cortada devido ao elevado teor em álcool e, por outro lado, resulta um subproduto constituído pelas grainhas, películas e engaço, o bagaço de uva, agora destilado, com todas as diferenças físico-químicas que isso possa representar.

### 3.2. BAGAÇO DE UVA DESTILADO

Nos dias de hoje são várias as alternativas para o uso do bagaço destilado. O mais comumente conhecido é a sua utilização directa como fertilizante que desde há muito tempo é praticada pelos produtores de vinha. Mesmo sem conhecimento dos valores nutritivos do subproduto da destilação a sabedoria popular levou a que se devolvesse à terra aquilo que de lá se retirou. De acordo com Pato (1992) o valor do bagaço como adubo é claramente demonstrado por análises que indicam valores médios de azoto, fósforo e potássio melhores que os usualmente encontrados num estrume vulgar (Tabela 1).

**Tabela 1 - Comparação do valor como fertilizante entre um estrume normal e o bagaço de uva (Pato, 1992)**

	Estrume vulgar	Bagaço de Uva
Azoto [kg/100kg]	0,47	0,8
Ácido Fosfórico [kg/100kg]	0,30	0,35
Potassa [kg/100kg]	0,85	0,63

Perante isto, fará então sentido perceber de que modo estas características e estas práticas podem ser aproveitadas de uma forma tecnicamente mais correcta e mais vantajosa/ produtiva. Com alguns investimentos é possível dar destinos alternativos a este subproduto que, à primeira vista, parecem mais atractivos numa perspectiva económica simplesmente pelo preço que se está disposto a pagar, comparativamente com o que se pagará por um produto sem qualquer tratamento e de aspecto pouco atractivo. Assim, recorrendo a um simples processo de secagem surgem três possibilidades: conduzir o subproduto a um sistema de queima para recuperação de energia; transformar o subproduto em ração para animais; ou primeiramente proceder-se a um processo de crivagem e separar a grainha do restante, sendo esta encaminhada para a produção de óleo de grainha de uva e seus derivados e o restante para um dos dois primeiros destinos citados. Qualquer uma

destas alternativas é vista como uma mais-valia para o subproduto, pelo valor associado aos produtos da sua transformação.

### 3.3. O ESTADO DA ARTE NA VALORIZAÇÃO DO BAGAÇO DE UVA DESTILADO

Como foi já referido, o bagaço de uva que foi objecto do presente estudo é constituído por películas, engaço e grainha. Relativamente ao engaço, o seu aproveitamento está limitado como base de um “composto” ou como matéria-prima da indústria do papel e de materiais de construção, como combustível e estrume, podendo ainda ser utilizado para obtenção de proteína vegetal devido ao seu elevado teor celulósico. O seu poder calorífico é da ordem das 2000 a 2500 calorias/kg, podendo mesmo atingir em determinadas regiões valores da ordem das 5000 kcal/kg (Algarve, 2006), pelo que o seu aproveitamento como combustível é perfeitamente viável (Silva, 2003).

Por seu lado, as películas podem ser usadas como adubo húmico ou incorporado em alimentos compostos para animais e ainda como combustível.

As grainhas por sua vez, depois de individualizadas, convenientemente secas e limpas poder-se-ão utilizar para extrair óleo (Silva, 2003). O óleo de grainha de uva é um produto com muito valor de diferentes pontos de vista (grapeseedoil, 2008):

- É ecológico: não há necessidade de sementes híbridas ou geneticamente modificadas, não é preciso terra de cultivo própria e não implica consumo de água no seu fabrico;
- É saudável pois apresenta:
  - ✓ Elevado conteúdo em vitamina E, 60-120 mg/ 100 g de óleo (Anderson, J., 1998);
  - ✓ O teor em ácidos gordos essenciais é cerca de 76%, o mais alto de entre os outros óleos comuns;
  - ✓ O teor em ácido linoleico, também designado como Omega 6 é de 76%;
  - ✓ O teor em ácidos gordos saturados é de 9% (abaixo deste valor existe apenas o óleo de canola e iguala o óleo de semente de abóbora), que é um valor baixo comparativamente ao azeite que apresenta um teor em ácidos gordos saturados de 14%;
  - ✓ Contém clorofila e antioxidantes naturais;
  - ✓ Existem estudos que demonstram a sua capacidade para aumentar o colesterol HDL, o “colesterol bom” e diminuir o colesterol LDL, o “colesterol mau”, e os triglicéridos, o que consequentemente faz diminuir o risco de doenças cardiovasculares;
  - ✓ Não contém conservantes;
  - ✓ Não é hidrogenado;
  - ✓ Não contém solventes.

As grainhas da uva podem também ser utilizadas nas indústrias de rações e adubos, extracção de taninos para a indústria enológica e farmacêutica. A partir das grainhas é possível extrair proteínas, taninos, extractos aromáticos, etanol e lenhina (Silva, 2003). Devido ao seu poder calorífico, 4650 kcal/kg, para uma humidade de 13%, (Peres, *et al*,

2007) é viável serem usadas como combustível, substituindo assim a nafta ou outros combustíveis de elevado custo.

Mesmo sem qualquer tipo de separação, o bagaço de uva, submetido a um processo de secagem para valores de humidade de 20% apresenta um poder calorífico de 3200 kcal/kg, ou seja, a sua utilização como combustível é possível (Peres, *et al*, 2007).

São portanto várias as alternativas para a valorização dos subprodutos vînicos, e de um modo geral com reduzidos custos, perante os lucros que são possíveis de obter. Face a tal realidade, a valorização orgânica deste subproduto deve ser avaliada do ponto de vista ambiental e económico de modo que apresente vantagens sobre as alternativas mencionadas. Geralmente os custos de investimento são superiores e o preço que se está disposto a pagar pelo composto é inferior, considerando o teor de humidade. É então importante que o composto obtido apresente valores dos parâmetros de qualidade satisfatórios e que se definam estratégias para o aumento do lucro ou minimização dos custos, nomeadamente aproveitar os benefícios trazidos pelo efeito de escala ou apostando na co-compostagem com resíduos acessíveis, a baixo custo e que permitam por um lado aumentar a rentabilidade do bagaço de uva e, por outro lado, aumentar a qualidade do composto.

Têm sido realizados alguns estudos no sentido de avaliar o potencial de valorização dos subprodutos vînicos, nomeadamente o bagaço de uva destilado. Muitos deles não utilizaram especificamente o bagaço de uva destilado, tal como é o objecto do presente estudo. No entanto, pela proximidade dos resultados obtidos para os diferentes resíduos vînicos e o facto de possuírem características gerais comuns, como baixo valor de pH, elevado teor de lenhina, etc. leva a crer que constituam uma base de comparação para o presente trabalho.

Por exemplo, o bagaço de uva compostado tem sido utilizado como fertilizante orgânico, meio de crescimento para plantas ornamentais e vegetais (Baran, A. et al, 2000). Baran et al (2000) realizou um estudo para avaliar a qualidade do bagaço de uva compostado (BUC) como meio de crescimento para a *Hypostases phyllostagya*. Diferentes misturas de bagaço de uva compostado foram utilizadas: 100% BUC, 75% BUC + 25% turfa; 50% BUC + 50% turfa, 25% BUC + 75% turfa, 50% BUC + 25% turfa + 25% perlite<sup>4</sup>, 25% BUC + 50% turfa + 25% perlite e 100% turfa. Os resultados demonstraram que a capacidade de arejamento do BUC é elevada, sendo apenas melhorada com a adição de perlite, e que a capacidade de retenção de água é bastante baixa, sendo aceitável no ensaio com 25% BUC + 75% turfa e 100% turfa. Também o valor do teor do potássio era demasiado elevado, o que se deveu ao BUC (765 ppm). O crescimento da biomassa também apresentou diferenças tendo sido registados os melhores resultados para os ensaios 50% BUC + 50% turfa, 25% BUC + 75% turfa e 100% turfa.

Num outro estudo, realizado por Kulcu e Yaldiz (2005), reconhecendo o elevado teor em carbono dos resíduos vînicos, experimentaram diferentes razões C:N misturando em diferentes proporções resíduos vînicos com resíduo de aviário, que é naturalmente rico em azoto. As razões C:N estudadas foram 49, 40, 31 e 19, correspondendo a proporções de mistura resíduo vînico e aviário de 25:75, 35:65, 50:50 e 20:80, respectivamente. Os resultados obtidos foram melhores para a razão 50:50, quer em termos de temperatura, uma vez que foi atingida temperatura mais elevada e mais cedo, quer em termos de degradação, tendo-se conseguido uma conversão de matéria orgânica de 57%.

---

<sup>4</sup> Perlite ou perlita é um tipo de vidro vulcânico que é, entre outras aplicações, utilizado em horticultura por proporcionar bom arejamento e reter água (Mineral Information Institute, 2008)

## **CAPÍTULO 4. O COMPOSTO**

Do processo de compostagem obtém-se um produto final, higienizado e rico em compostos húmicos, que pode ser manuseado e armazenado sem problemas e que tem efeito benéfico para as plantas, designado composto (Haug, 1993).

Com base em indicadores de qualidade é possível identificar três tipos de compostos produzidos numa unidade de compostagem. O primeiro tipo, designado composto corrente, é um composto com a qualidade mínima obrigatória de modo a cumprir a legislação portuguesa ou comunitária, nomeadamente a Decisão da Comissão 2006/799/CE de 3 de Novembro, o Regulamento CEE nº 2092/91 do Conselho, de 24 de Junho e a Proposta de Regulamentação sobre Qualidade do Composto para Utilização na Agricultura (Gonçalves e Baptista, 2001). O composto corrente pode ser utilizado na agricultura, na floresta, ou na recuperação de áreas degradadas. O composto ecológico é um produto que, pela sua qualidade, satisfaz os requisitos para a atribuição do rótulo ecológico. Finalmente, o composto biológico é aquele que é aprovado pelos organismos de controlo para ser utilizado no modo de produção biológica em Portugal (Brito, 2007).

### **4.1. AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO COMPOSTO**

A qualidade do composto depende das características físico, químicas e biológicas dos substratos orgânicos utilizados e da evolução e condução do processo de compostagem. A avaliação da sua qualidade não se limita aos aspectos de estabilização e maturação do produto (Santos, 2007), mas também a um conjunto de características tais como a cor, a granulometria, o odor, a contaminação com metais pesados e com inertes, o teor de humidade, de nutrientes e matéria orgânica, etc. Desses, apenas alguns foram determinados neste estudo.

#### **4.1.1. Estabilização e Maturação**

Na última década uma preocupação da ciência tem sido a procura de meios precisos e convenientes para a determinação do grau de maturação do composto. Muitos critérios têm sido já referidos, incluindo a razão C:N, a capacidade de troca catiónica, o metabolismo latente, a toxicidade latente, presença de organismos indicadores, etc. (Senesi, 1989).

Os termos estabilização e maturação são geralmente confundidos e utilizados com o mesmo significado. Contudo, o termo estabilização define-se em termos da biodisponibilidade da matéria orgânica enquanto que por maturação entende-se a adequação para o crescimento de plantas. Dada esta definição, espera-se que o crescimento das plantas seja um bom indicador do grau de maturação. No entanto esta relação nem sempre acontece (Rynk, 2003). Assim, o grau de maturação, que está intimamente dependente do tempo de reacção e da acessibilidade ao oxigénio pode ser determinado através de testes de fitotoxicidade e ainda de factores de fácil observação ou determinação, tais como o escurecimento da cor, o cheiro característico a terra molhada (devido à presença de geosmina) e o abaixamento da temperatura. Outras análises laboratoriais podem ser realizadas e determinam com maior precisão a composição do composto, a sua

qualidade microbiológica e o teor em matéria orgânica, especialmente as substâncias húmicas (Santos, 2007).

Por seu lado, o grau de estabilização pode ser determinada através de testes de respirometria ou pelo teste de auto-aquecimento (Santos, 2007).

Muitos índices da maturidade do composto medem a estabilidade. Isto não é de todo descabido uma vez que quase todos os compostos devem apresentar um grau de maturação razoável quando estão estabilizados. Contudo, não se pode esquecer que a estabilização por si só não determina o grau de maturação (Rynk, R., 2003).

Com o objectivo de determinar parâmetros de avaliação do grau de maturação do composto, estudos da evolução da matéria orgânica durante processos de compostagem, (Castaldi *et al*, 2004) demonstraram a existência de uma forte correlação com o tempo de reacção, o que faz deste um bom parâmetro de avaliação. Os mesmos resultados foram obtidos num outro estudo, sugerindo-se que este parâmetro seja utilizado, pela facilidade e boa correlação com que se determina (Zmora-Nahum *et al*, 2005). Pelo contrário, a concentração em ácidos húmicos mostrou ser um parâmetro que por si só não é suficiente, uma vez que embora se verifique um aumento da sua concentração, esse aumento representa uma pequena percentagem relativamente ao valor inicial.

#### 4.1.1.1. Ensaio de fitotoxicidade

O termo fitotoxicidade é geralmente usado para referir o fenómeno de acumulação de uma substância potencialmente nociva nos tecidos das plantas a um nível que afecta o crescimento óptimo e o desenvolvimento da planta (Santos, 2007). Estes testes permitem avaliar o grau de maturação de um composto orgânico, pois que a produção das fitotoxinas é característica da fase inicial do processo de compostagem. Outra utilização deste teste é o facto de permitir comparar diferentes sistemas de compostagem.

Os testes de fitotoxicidade mais correntes são os testes de germinação e os testes de crescimento. Neste estudo realizaram-se apenas testes de crescimento.

Os testes de crescimento realizam-se em vaso, sendo a amostra de composto misturada em diferentes proporções com turfa (neste caso, 25 e 50% (v/v) de composto), e têm a duração de 15 dias para o crescimento de uma planta de fácil germinação/crescimento. Posteriormente a massa seca da biomassa obtida é avaliada comparativamente à obtida num ensaio branco, apenas com turfa, que decorre em simultâneo para minimizar as diferenças das condições de ensaio (luz, frequência de rega, temperatura ambiente, evaporação, insolação, etc.). Neste ensaio contabiliza-se de uma forma “integrada” a germinação das sementes e o crescimento das sementes germinadas, pois não se consegue distinguir quando a diferença entre a biomassa do ensaio branco e dos ensaios com composto se deve ao efeito da toxicidade na germinação ou no crescimento da planta. A interpretação dos resultados é efectuada com base no método de referência que consta na Proposta de Regulamentação para a Qualidade do Composto para Utilização na Agricultura (Gonçalves e Baptista, 2001), citada por Ministério da Agricultura (2006), na Tabela seguinte:



**Tabela 2 - Interpretação dos resultados da produção relativa, em ensaios de vaso (Gonçalves e Baptista, 2001 citada em Ministério Ambiente (2006))**

	Fracção de composto		Interpretação
	25%	50%	
Situação A	IG > 0,90	IG > 0,90	O composto apresenta óptima qualidade e pode ser usado como substrato de suporte de culturas
Situação B	IG > 0,90	IG ≤ 0,90	O composto está suficientemente maturado para ser usado como correctivo orgânico do solo mas não pode ser usado como constituinte de suporte a culturas
Situação C	IG ≤ 0,90	IG ≤ 0,90	O composto não apresenta qualidade para ser usado como correctivo orgânico e a sua utilização é restrita

#### 4.1.1.2. Humificação

O grau de humificação (do latim “humu” que significa terra) é desde há muito definido como o processo químico e biológico através do qual os restos vegetais são convertidos em substâncias húmicas (Garcia-Gómez *et al*, 2005). É considerado um parâmetro de avaliação da estabilização e maturação do composto em muitos países europeus sem que, no entanto, seja um ponto de consenso (Katharina *et al*, 2007). As substâncias húmicas, especialmente os ácidos húmicos, representam a fracção estável da matéria orgânica do composto e são originadas durante o processo de humificação que é um processo bioquímico muito complexo, não estando perfeitamente entendidos os mecanismos envolvidos nem sendo conhecida uma fórmula estequiométrica da molécula dos ácidos húmicos (Smidt *et al*, 2008). Contudo, são conhecidas as vantagens das substâncias húmicas no solo porque é na fracção humificada que reside a grande maioria das propriedades que conferem valor fertilizante e ecológico à matéria orgânica dos solos, nomeadamente: aumento da capacidade de troca catiónica e do poder tampão; melhoria da estrutura, regularização, mediante a formação de quelatos estáveis, da biodisponibilidade e da mobilidade dos micronutrientes e metais pesados, etc. (Santos, 1995).

Durante a compostagem a matéria orgânica é mineralizada a CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> e água e transformada em substâncias húmicas. Os precursores básicos das substâncias húmicas são os hidratos de carbono, os lípidos, proteínas e lenhina (Garcia-Gómez, *et al*, 2005).

Os hidratos de carbono não poliméricos não participam na formação das substâncias húmicas, mas incorporam-nas em níveis elevados podendo representar 20 a 30% do carbono húmico total.

Apesar de ser muito abundante na natureza, a celulose nunca foi encontrada nas substâncias húmicas, mas sim os produtos da sua hidrólise ácida ou enzimática.

Os açúcares totais representam cerca de 30% dos ácidos húmicos, sendo a glucose o maioritário (48%), seguido pela galactose (22,5%), a manose (14,5%), a arabinose (9%), a xilose (4,5%) e a ramnose (0,5%) (Gomes, 2001).

A incorporação dos monossacarídeos nos ácidos húmicos é feita através de pontes N-glucoside facilitadas pela existência de grupos amina e outros grupos funcionais, na periferia e no centro das moléculas (Gomes, 2001).

O grupo de compostos mais importante, depois dos monossacarídeos, é o dos que possuem um núcleo aromático, constituindo a fonte de vários fenóis e quinonas que são os directos precursores dos compostos húmicos.

A lenhina é importante do ponto de vista da humificação porque existe em grande quantidade nos resíduos vegetais e é estável, mas também porque é um polímero irregular com macromoléculas ramificadas consistindo em resíduos de substituição de álcoois e fenóis, o que permite a formação de produtos de baixo peso molecular, mas também de elevado peso molecular, por desintegração da molécula (Gomes, 2001).

Tal como já foi referido, a biodegradação aeróbia pode ser retardada devido à presença de lenhina, por inibição física. Tal acontece devido a uma espécie de revestimento da celulose pela lenhina, diminuindo a área superficial disponível e evitando o acesso de enzimas e microrganismos à celulose facilmente degradável. Komilis e Ham (2003) afirma que substratos com conteúdos em lenhina entre 10 e 30% apresentam uma biodegradação da fracção volátil semelhante e entre 0,6 e 0,7. Apesar de os microrganismos degradadores da lenhina ocorrerem naturalmente nos compostos, foi demonstrado que a inoculação com microrganismos especializados na degradação da lenhina acelera o processo e aumenta a qualidade do composto. Lopez *et al* (2006) estudaram quais os degradadores de lenhina mais eficazes e qual a composição óptima do substrato para promover esta capacidade. Vários são os estudos que demonstram que os fungos da podridão branca são os mais eficientes na degradação da lenhina, devido ao seu sistema lenhinolítico que é composto por peroxidase de magnésio, peroxidase de lenhina e lacase (Granit, *et al*, 2007).

O conteúdo em lípidos nos compostos húmicos situa-se entre os 4 e os 11% (Gomes, 2001).

O processo de humificação não ocorre unicamente na fase final da compostagem, mas antes, tem início logo no primeiro dia, com a formação de substâncias de baixo peso molecular que originarão substâncias húmicas cada vez mais complexas e mais estáveis (Gomes, 2001). Por este motivo, muitas vezes a compostagem é definida como uma tecnologia de humificação (Smidt *et al*, 2008).

A formação de mais ou menos ácidos húmicos durante o processo de compostagem depende do material inicial a compostar, que é um aspecto crucial visto que são os produtos metabólicos dessas substâncias que vão ser os “blocos” constituintes dos ácidos húmicos, e do processo de compostagem em si (Katharina *et al*, 2007).

As substâncias húmicas formam o principal constituinte orgânico do solo e representam a forma mais evoluída e estável da matéria orgânica (Santos, 2007). Com base na sua solubilidade em ácidos e em bases, é possível dividir as substâncias húmicas em três fracções: ácidos húmicos (AH), solúveis em soluções alcalinas e insolúveis em soluções ácidas; ácidos fúlvicos (AF), solúveis em soluções ácidas ou alcalinas; e a humina que é insolúvel tanto em soluções alcalinas como em ácidos (Granit *et al*, 2007). Os AH são a forma mais evoluída do húmus, com elevado peso molecular, os AF podem ser considerados como produtos intermédios da síntese dos AH ou como produtos do catabolismo destes, tendo um peso molecular inferior (Gomes, 2001).

Boyd e Sommers (1990) (citado em Santos, 2001) demonstraram que os AH e AF presentes num composto são diferentes dos compostos húmicos existentes no solo, apresentando maiores teores de azoto, menores razões C:N, menor acidez devida a grupos carboxilo e maiores relações H/C, indicadores de uma fracção maior de componentes alifáticos. Outra diferença prende-se com a linearidade dos processos microbiológicos e químicos que conduzem à formação do composto (Santos, 2001). O mesmo autor refere ainda a existência de materiais lipídicos e proteicos e componentes não húmicos, no composto. Um caso específico, citado por Santos (2001), resultante de um estudo de Campos e Santos (1986), refere-se à presença de ácidos fenólicos num composto de bagaço de uva, resultantes do desdobramento microbiano de taninos e outras substâncias fenólicas constituintes desta matéria-prima.

Ao decorrer a transformação microbiológica da matéria orgânica verificam-se grandes alterações nas substâncias húmicas, que começam logo a aumentar no primeiro dia do processo (Gomes, 2001). Pode acompanhar-se o processo de humificação através da Taxa de Humificação que é uma forma de expressar essa evolução que considera o facto de a matéria orgânica total ir diminuindo ao longo do processo, relacionando a quantidade de substâncias húmicas com o total de carbono presente ou ainda através do Índice de Humificação, que é a razão entre o carbono húmico e o carbono orgânico (Senesi, 1989).

O azoto é também indispensável no processo de humificação, visto que o húmus possui um conjunto de aminoácidos ácidos, neutros e contendo enxofre, metade dos quais, aproximadamente, é composta por ácido glutâmico e aspártico, glicina e anilina. Os aminoácidos são importantes para a estrutura das substâncias húmicas, devido ao anel fenólico a que estão ligados (Gomes, 2001).

A análise das substâncias húmicas presentes num composto pode ser feita recorrendo a diferentes técnicas. Alguns exemplos são o método tradicional, baseado na solubilidade ácida e alcalina, a razão E4/E6 (grupo elementar e funcional dos AH), a Espectroscopia do Infravermelho e Transformada de Fourier (FTIR), a electroforese, a espectroscopia ESR e a espectroscopia fluorescente (Senesi, 1989).

#### **4.1.2. Humidade**

A humidade é um parâmetro, como já se referiu, que deve ser controlado desde o início do processo de compostagem, como durante todo o processo, de modo a garantir valores próximos dos 50-60% (m/m), mantendo um teor suficiente para o metabolismo dos microrganismos.

Um composto com humidade inferior a 35% pode não estar completamente estabilizado e tem a desvantagem de pulverizar com facilidade e dificultar o manuseamento (Santos, 2007). No entanto, as especificações definidas para ser aceite como composto corrente indicam que o teor em humidade do composto deve ser inferior a 40% (Brito, 2007).

#### **4.1.3. pH**

O valor final do pH num composto varia muito, dependendo do substrato inicial e do processo de compostagem. Geralmente o pH fica entre valores de 6 a 8. Uma acidez ou uma alcalinidade excessivas podem estragar as raízes das plantas, inibir o desenvolvimento

das mesmas, bem como o seu crescimento (Santos, 2007). Assim, o intervalo de pH no qual se verifica o crescimento das plantas de modo normal é entre 5,5 e 8. Estes valores representam, portanto os limites indicados para o composto corrente (Brito, 2007). No entanto, existem compostos que possuem pH fora deste intervalo que poderão ser utilizados no solo. Para tal convém ter conhecimento das razões que conduziram a tal valor de pH.

#### **4.1.4. Razão ponderal C:N**

Do mesmo modo que a razão C:N é um importante parâmetro de controlo no processo de compostagem, também o é no que respeita à qualidade do produto final. Tal deve-se ao facto desta razão poder fornecer informações de grande interesse ao prever se a aplicação de detritos orgânicos aos solos vai ou não determinar, ainda que, de um modo geral, temporariamente, a diminuição do teor de azoto disponível para as culturas (Santos, 1995). Valores desta razão na ordem dos 12 a 20 representam um bom composto (Matos et al, 2003), mas, como já foi referido o mesmo pode não ser válido para substratos com elevados teores em lenhina, devido à indisponibilidade do carbono. Outros autores sugerem que o grau de maturação pode ser avaliado pelo quociente entre as razões ponderais C:N inicial e final, mas apenas como valor de referência e não como indicadores absolutos (Santos, 2007).

#### **4.1.5. O Rótulo Ecológico**

No início do Capítulo 4 definiu-se o composto ecológico como um produto que satisfaz os requisitos para a atribuição do rótulo ecológico comunitário. Tais requisitos estão definidos na Decisão 2006/799/CE em vigor até 2 de Novembro de 2010 (que revoga a Decisão da Comissão 2001/688/CE. Um composto ao qual seja atribuído o rótulo ecológico comunitário poderá ser utilizado como corrector de solos, ou seja, materiais adicionados ao solo no local para, principalmente, manter ou melhorar as suas propriedades físicas e que são susceptíveis de melhorar as suas propriedades ou actividades químicas e/ou biológicas (Decisão 2006/799/CE, de 3 de Novembro). Posto isto, e de acordo com o constante na referida Decisão, os critérios aos quais um composto deverá obedecer de modo a que lhe seja atribuído o rótulo ecológico são os descritos na Tabela 3.

**Tabela 3 - Critérios para atribuição a compostos do Rótulo Ecológico Europeu de acordo com a Decisão 2006/799/CE de 3 de Novembro**

Parâmetro	Requisitos
Ingredientes	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Não podem conter turfa</li> <li>• Podem conter lamas de depuração desde que provenham de uma só fonte e cumpram todos os critérios a seguir definidos, nomeadamente o teor em metais pesados</li> <li>• O seu teor em matéria orgânica deve decorrer da transformação e/ou reutilização de resíduos</li> <li>• Só pode conter minerais que não tenham sido retirados de sítios notificados de importância comunitária nem da rede Natura 2000</li> </ul>
Substâncias Perigosas [mg/kg]	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Zn: 300</li> <li>• Cu: 100</li> <li>• Ni: 50</li> <li>• Cd: 1</li> <li>• Pb: 100</li> <li>• Hg: 1</li> <li>• Cr: 100</li> <li>• Mo*: 2</li> <li>• Se*: 1,5</li> <li>• As*: 10</li> <li>• F*: 200</li> </ul> <p>*apenas se contiverem materiais provenientes de processos industriais</p>
Contaminantes Físicos	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Granulometria de 2 mm</li> <li>• Teor em vidro, plástico e metal inferior a 0,5% da massa seca</li> </ul>
Azoto	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Concentração máxima de 3%, em massa, e N inorgânico até 20% do N total</li> </ul>
Comportamento do produto	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Devem conter no mínimo 25% de massa seca e 20% de matéria orgânica em relação à massa seca;</li> <li>• Não podem ter efeitos negativos na germinação nem no crescimento das plantas</li> </ul>
Saúde e Segurança	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Não podem exceder os limites: <ul style="list-style-type: none"> <li>○ Salmonella: ausência em 25g</li> <li>○ Ovos de helmintas: ausência em 1,5g</li> <li>○ E. coli: &lt; 1000 NMP/g</li> </ul> </li> </ul>
Sementes e propágulos	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Não pode exceder as 2 Un/L</li> </ul>
Informações fornecidas com o produto	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nome e endereço da entidade responsável pela colocação do produto no mercado</li> <li>• Descritor que identifique o tipo do produto e que inclua “correctivo de solos”;</li> <li>• Código de identificação do lote</li> <li>• Quantidade (em massa ou volume)</li> <li>• Indicação das principais matérias utilizadas no produto</li> </ul> <p>E ainda:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Condições de armazenamento e data-limite recomendadas;</li> <li>• Instruções para um manuseamento e utilização seguros;</li> <li>• Descrição dos fins a que se destina o produto e indicação de restrições à sua utilização;</li> <li>• Indicação dos grupos específicos de plantas aos quais o produto se destina;</li> <li>• pH e razão C:N;</li> <li>• Declaração relativa à estabilidade da matéria orgânica;</li> <li>• Métodos de utilização recomendados;</li> <li>• Em aplicações não profissionais: dose de aplicação recomendada, expressa em quilogramas ou litros de produto por unidade de superfície (m<sup>2</sup>) por ano.</li> </ul>

#### 4.2. VANTAGENS DA APLICAÇÃO DO COMPOSTO NO SOLO

Na secção 1.2 já se referiu o problema da falta de matéria orgânica nos solos, a sua origem e as consequências. A utilização do composto nos solos, quando feita

correctamente e tendo em conta as características do composto, do solo, da cultura, do clima, etc. (Santos, 2007), vem diminuir o uso de fertilizantes químicos, com todas as consequências que tal acarreta, mas principalmente traz vantagens devido à matéria orgânica nele contida, de acordo com Santos (2001):

- Permite a aglomeração de partículas minerais, contribuindo para uma melhor estrutura do solo e, consequentemente sejam favorecidos os movimentos da água, ar e raízes das plantas;
- Devido à sua cor escura, o próprio solo também escurece sendo aumentada a absorção do calor, o que com o maior conteúdo em água, contribui para uma melhor regulação da temperatura;
- Aumenta a capacidade de hidratação e de troca catiónica, aumentando a retenção de água e nutrientes e de substâncias tóxicas e de pesticidas, por adsorção;
- Evita incrustações superficiais que reduzem a lixiviação dos solos;
- Permite a absorção gradual dos nutrientes sendo o sistema radicular estimulado;
- Tem poder complexante em relação a alguns elementos, reduzindo a fitotoxicidade e aumentando a disponibilidade de fósforo no solo;
- Serve de suporte energético e nutritivo aos microrganismos do solo;
- Liberta substâncias com interesse para as plantas e outros organismos aquando da sua decomposição;
- Tem menor probabilidade de transmitir pragas e doenças às plantas.

Como se pode ver são várias as vantagens do ponto de vista ecológico que incentivam o uso dos correctivos orgânicos sendo desejável que o mercado aumente. A agricultura biológica, que tem sido crescente em Portugal, é uma das situações que poderia levar ao alargamento do mercado uma vez que na agricultura biológica não é autorizada a utilização de adubos azotados de síntese, daí a necessidade de recorrer a adubos orgânicos e correctivos do solo para fornecer às plantas os nutrientes necessários e proporcionar aos solos a matéria orgânica humificada para melhoria das características físicas, químicas e biológicas deste (Santos, 2001). Contudo e apesar de tudo isto, a realidade económica trava uma possível tendência para a expansão generalizada. A razão principal para que tal aconteça é o elevado preço do produto praticado no nosso país, apesar da quantidade enorme de resíduos que podem ser usados na compostagem e que estão disponíveis.

É ainda de salientar que todas estas vantagens só são válidas para o caso de o composto estar devidamente maturado e possuir as referidas características desejadas.

#### **4.2.1. A utilização do composto e os gases com efeito de estufa**

Em 1990 as emissões de CH<sub>4</sub> provenientes do sector agrícola representavam 41% da emissão total deste gás. Relativamente ao N<sub>2</sub>O essa fracção foi de 51%. Considerando estes dois gases e ainda o CO<sub>2</sub>, as emissões de GEE provenientes da agricultura totalizaram 11% de todas as emissões de GEE na união europeia, de acordo com o Grupo de Trabalho de Agricultura do Programa Europeu para as Alterações Climáticas (Favoio, 2008). Por outro lado, o potencial dos solos agrícolas para funcionarem como depósito de carbono sugere que tal pode contribuir significativamente para o cumprimento dos objectivos da União Europeia nesta matéria – redução de 8% entre 2008 e 2012, relativamente a 1990 – pelo que o Painel Intergovernamental em Alterações Climáticas identificou o sequestro de

carbono como uma medida de mitigação dos GEE para a agricultura. A Comissão Europeia realizou um cálculo segundo o qual 20% da superfície agrícola da EU pode funcionar como depósito de carbono. Tal representa uma absorção potencial de 7,8 Mt de carbono ou seja 8,6% do objectivo de redução de emissões (Favoino, 2008).

Na Comunicação da Comissão para a Protecção do Solo é dado ênfase ao papel da matéria orgânica e estabelece-se um objectivo promovendo a utilização de produtos compostados de elevada qualidade para situações como a desertificação e a erosão, evitando cheias e promovendo a retenção do carbono no solo (Favoino, 2008).

De acordo com Favoino (2008), um aumento de apenas 0,15% de carbono orgânico em solos aráveis num país como Itália implicaria um sequestro efectivo de carbono equivalente ao que normalmente é libertado ao longo de um ano pelo uso de combustíveis fósseis.

Uma aplicação correcta dos compostos orgânicos pode ter um efeito positivo nos níveis de carbono nos solos; a aplicação da matéria orgânica dependendo da taxa de aplicação pode contribuir tanto para a retenção do carbono no solo ao longo do tempo como para reduzir a taxa à qual a matéria orgânica é retirada do solo. Isto significa que a aplicação de compostos no solo é um processo de sequestro limitado no tempo, pois o carbono acabará por ser libertado para a atmosfera. Deste modo a redução das emissões de CO<sub>2</sub> através da aplicação dos compostos é uma forma de “comprar” tempo enquanto outras estratégias são desenvolvidas (Favoino, 2008).

Outros efeitos resultantes da utilização dos fertilizantes orgânicos e que têm efeito na emissão de GEE e consequentemente na mitigação dos impactes relacionados com as alterações climáticas são a redução do uso de pesticidas, evitando a emissão de GEE associadas à sua produção, além de todos os outros benefícios ambientais; a melhoria na prática da lavoura e facilidade de manuseamento (reduzindo o consumo de combustíveis fósseis); a diminuição da necessidade de rega na época de seca e aumento da retenção da humidade na época de chuvas, prevenindo as cheias e diminuindo as lixiviações (Favoino, 2008).

#### **4.3. DESVANTAGENS DA APLICAÇÃO DE COMPOSTO NÃO MATURADO NO SOLO**

Zucconi *et al* (1981) afirmaram que a aplicação de compostos não maturados causa sérios danos aos sistemas radiculares. A toxicidade parece seguir um determinado padrão segundo o qual ela é bastante baixa antes da compostagem, aumenta numa fase intermédia e cai para zero no final do processo, embora a reacção à toxicidade dependa da espécie ou variedade da planta (Bertoldi *et al*, 1983). Assim, a aplicação precoce de um composto não maturado causa problemas no crescimento das plantas sobretudo devido à elevada razão C:N e à volatilização do amoníaco (Zucconi *et al*, 1981). Contudo, embora não haja dúvidas de que uma razão C:N elevada cause depressão na produção vegetal, tal deve ser encarado como um problema de competição pelo azoto entre as plantas e os microrganismos do composto e não como um problema de fitotoxicidade (Bertoldi *et al*, 1983). O problema de compostos com elevada razão C:N pode minimizar-se, misturando esse compostos com outros de razões C:N demasiado baixas ou com suplementos azotados, sem que tal traga garantia da cessação da depressão no crescimento vegetal (Santos, 2001). Outras razões apontadas para o efeito inibidor do crescimento vegetal por Hirai *et al* (1986) é a presença de ácidos gordos de baixo peso molecular, sobretudo ácido

propiónico e ácido butírico e ainda o elevado teor em sais, a acrescentar à presença de fitotoxinas de origem fenólica referidas por Zucconi (1984).

A acumulação de metais pesados é igualmente problemática pelo seu efeito depressivo na produção já que interferem nos processos fisiológicos do crescimento vegetal (Santos, 2001), além de representarem risco para a saúde humana devido à sua bioacumulação.



## CAPÍTULO 5. ENSAIOS LABORATORIAIS DE COMPOSTAGEM

### 5.1. OBJECTIVOS

#### 5.1.1. Objectivo Geral

Averiguar em condições controladas a apetência do subproduto da destilação do bagaço de uva para ser estabilizado por compostagem, dando origem a um condicionador de solos.

#### 5.1.2. Objectivos Específicos

- ✓ Determinar as características físicas e químicas do resíduo que podem influenciar o processo de compostagem
- ✓ Optimizar as condições de temperatura e pH
- ✓ Concluir sobre o efeito do inóculo: qual o mais adequado e em que proporções

### 5.2. INSTALAÇÃO LABORATORIAL

Na operação laboratorial utilizou-se uma instalação constituída por 6 unidades interligadas entre si: 4 reactores (A), unidade de controlo térmico (B), unidade de medida (C), unidade de controlo (D), analisador CO<sub>2</sub> (E) e computador (F), de acordo com a Figura 1.

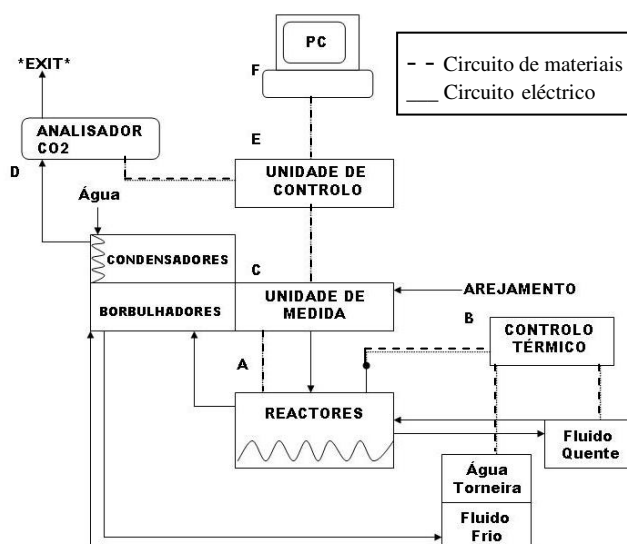


Figura 1 - Representação esquemática da Instalação Laboratorial

A instalação consiste num sistema de reactores que, pela homogeneidade da fase sólida se consideram CSTR's, do ponto de vista do substrato, sem agitação mas com remeximento periódico – o que implica a paragem do processo – isotérmico, ou seja com recurso a uma fonte de calor externa para a manutenção da temperatura num determinado valor fixo e com fornecimento forçado de ar.

Os quatro reactores (Figura 2) são independentes do ponto de vista operacional, estando interligados de modo paralelo. Cada um deles, (ver Figura 3) construídos em aço inox 316, possui uma parede dupla, permitindo a existência de uma bainha de 3 mm de espessura onde é possível fazer-se circular um fluido (água) quente ou frio que funciona como permutador de calor. As suas dimensões são 300 mm de altura, 140 mm de diâmetro, o que equivale a um volume vazio de 4,62 dm<sup>3</sup>. No interior é encaixado um cesto em malha de aço, móvel que é o suporte físico para a massa de sólidos. Deste modo, o volume útil do reactor reduz-se para 3,53 dm<sup>3</sup>. Cada reactor possui uma tampa, em vidro acrílico de 30 mm de espessura onde é possível colocar as sondas de temperatura e a entrada e saída da ventilação. Na base de cada reactor podem ainda ser encontrados orifícios que possuem válvulas para a extracção de lixiviados. Para favorecer o contacto entre o ar e o substrato existe um tubo vertical no centro do reactor, perfurado.



**Figura 2 - Reactores de compostagem da instalação**



**Figura 3 - Pormenor de um reactor da instalação**

Associada aos reactores está a unidade de controlo térmico (Figura 4) através da qual é possível controlar o calor que é fornecido à massa em compostagem em cada um dos reactores através de 4 sondas Pt100, inseridas a meia altura no reactor, cada uma das quais ligada a um controlador de leitura digital onde se fixa previamente a temperatura operacional desejada para o respectivo reactor.



**Figura 4 - Unidade de controlo térmico**

Assim, sempre que a temperatura da massa de compostagem se apresenta acima ou abaixo da temperatura fixada, recorrendo a um sistema de válvulas, é feita a admissão, respectivamente, de um fluido frio (água da torneira) ou quente (proveniente de banhos de água) nas bainhas dos reactores. Os banhos são mantidos a temperaturas superiores às fixadas no controlador uma vez que a quantidade de massa que os reactores comportam não é suficiente para a conservação da energia calorífica gerada e que se perde por condução para o ambiente. A temperatura do reactor é, portanto, mantida constante através

da transferência de calor através da parede do próprio reactor, sendo por isso um sistema isotérmico.

Por outro lado, os reactores estão directamente ligados a uma unidade de medida (Figura 5), constituída por quatro rotâmetros, munidos com quatro válvulas de agulha, um medidor de fluxo mássico (ALBORG 0-2000 cm<sup>3</sup>) e 17 válvulas electromagnéticas de três vias cujos objectivos são fazer variar o sentido do arejamento, fazer a amostragem do ar de entrada e do ar de exaustão dos reactores. O ar é então encaminhado quer para o analisador de CO<sub>2</sub>, quer para o caudalímetro. Isto pode ser feito de modo manual ou automático. Neste último caso, a operação da unidade é feita através da unidade de controlo.

Esta, por sua vez (Figura 6) é a unidade que estabelece o contacto entre placas, sendo constituída por interface de multiplexagem, específica da aplicação; três placas PCLD, duas para comando das electroválvulas e uma para ligação dos termopares, com circuito de junção fria e duas ramificações das quais uma para o analisador Vaisala CARBOCAP Carbon Dioxide Module GMM111 e outra para o computador, através de uma placa de aquisição de dados nele instalada, PCL 818, que converte os sinais analógicos em digitais.

O analisador de CO<sub>2</sub> (Figura 7) é uma unidade periférica e pode medir concentrações até 5, 10 ou 20% de CO<sub>2</sub>, dependendo do intervalo necessário. O analisador é apropriado para bioreactores e funciona por aspiração de fluxo. O sinal é devolvido de modo analógico em voltagem ou corrente.

Toda a gestão da unidade de controlo, assim como o registo e armazenamento cronológico dos resultados devolvidos pelo analisador, da temperatura e dos caudais é feito pelo computador associado, recorrendo a um programa desenhado especificamente para o efeito, com o qual se pode interagir através de comando simples num editor de texto.



**Figura 5 - Unidade de Medida**



**Figura 6 – Unidade de Controlo**



**Figura 7 - Analisador de CO<sub>2</sub>**

### 5.3. PLANO EXPERIMENTAL

Os ensaios experimentais realizados podem dividir-se em quatro diferentes fases, cujos ensaios e respectivas condições operacionais estão sintetizados na Tabela 4.

Numa fase preliminar fez-se um ensaio isotérmico no qual dois dos reactores operaram numa temperatura da gama mesófila (40°C) e outros dois numa temperatura da gama termófila (55°C). A justificação para a escolha destes valores está relacionada com o facto de, embora ainda dentro da gama mesófila os 40°C se aproximarem da temperatura à qual Jing-Chung *et al* (2007) verificaram a taxa cumulativa máxima de O<sub>2</sub>, a temperatura de 43°C. Relativamente à temperatura dos ensaios termófilos, a escolha justifica-se com o facto de os mesmos autores terem verificado que na gama dos 50-60°C ocorre o máximo da compostagem termófila. Por outro lado, considerando os estudos de Nakasaki *et al* (1985) considerou-se que a temperatura de 55°C representava uma temperatura em que era possível encontrar um equilíbrio entre o número de células viáveis, a taxa de produção de CO<sub>2</sub> e o grau de conversão. No caso específico dos ensaios realizados, o controlo da temperatura foi feito através do arrefecimento do reactor. Inserido no interior de cada reactor está uma sonda de temperatura que mede a temperatura no seu interior. Esta temperatura é reconhecida e registada num controlador que, por meio de um sistema de válvulas permite a passagem de um fluído quente ou frio, de acordo com a necessidade, de modo a mantê-la próxima do valor desejado e pré-estabelecido.

Um dos reactores de cada temperatura tinha como substrato o bagaço de uva destilado e o outro tinha bagaço de uva inoculado com 10% (m/m, base seca) de um inóculo.

Seguiu-se uma primeira fase, previamente planeada de acordo com os resultados do ensaio preliminar, na qual se realizaram dois ensaios isotérmicos onde se experimentaram diferentes situações de substrato: bagaço de uva destilado simples, com dois inóculos diferentes (10% m/m, base seca) e com correcção calcária de pH. A única variável entre os dois ensaios foi a temperatura, sendo que um se realizou a 40°C e o outro a 55°C.

A segunda parte do trabalho experimental foi delineada ao longo da fase anterior, perante os resultados obtidos nos dois ensaios. Assim, mantendo os mesmos substratos/misturas em qualidade e proporções realizou-se um novo ensaio que decorreu a duas temperaturas diferentes, sendo essa variação dependente do valor de pH. Como foi já referido, quando o substrato inicial apresenta um valor de pH baixo, é possível aumentar esse valor prolongando a fase mesófila. Deste modo, neste ensaio manteve-se a temperatura do sistema na gama mesófila e assim que o valor de pH subiu para valores próximos do neutro a temperatura foi aumentada para a gama termófila.

Na terceira e última fase realizou-se apenas um ensaio que dependeu igualmente dos resultados obtidos até então. Assim, o ensaio realizou-se com temperatura controlada e dependente do valor do pH, mas desta vez apenas se utilizou uma variedade de inóculo fazendo-se sim variar a razão da mistura bagaço de uva destilado:inóculo.

**Tabela 4 - Condições operacionais dos ensaios experimentais**

	Ensaio Preliminar			
Substrato Orgânico	Bagaço de Uva destilado	Bagaço de Uva destilado + 10% inóculo 1	Bagaço de Uva destilado	Bagaço de Uva destilado + 10% inóculo 1
Temperatura	40°C	40°C	55°C	55°C
Caudal de ar inicial	0,15 dm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>	0,15 dm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>	0,15 dm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>	0,15 dm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>
Massa total inicial	1617,65 g	1464,36 g	1625,10 g	1506,44 g
	PBI0T040	PBI1T040	PBI0T055	PBI1T055
	1ª Fase – 1º Ensaio			
Substrato Orgânico	Bagaço de Uva destilado	Bagaço de Uva destilado + 10% inóculo 1	Bagaço de Uva destilado + 10% inóculo 2	Bagaço de Uva destilado + CaCO <sub>3</sub>
Temperatura	40 °C	40 °C	40 °C	40 °C
Caudal de ar inicial	0,15 dm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>	0,15 dm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>	0,15 dm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>	0,15 dm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>
Massa total inicial	1248,90 g	1321,50 g	1417,90 g	1250,50 g
	BI0T040	BI1T040	BI2T040	BI0T140
	1ª Fase – 2º Ensaio			
Substrato Orgânico	Bagaço de Uva destilado	Bagaço de Uva destilado + 10% inóculo 1	Bagaço de Uva destilado + 10% inóculo 2	Bagaço de Uva destilado + CaCO <sub>3</sub>
Temperatura	55 °C	55 °C	55 °C	55 °C
Caudal de ar inicial	0,30 dm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>	0,30 dm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>	0,30 dm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>	0,30 dm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>
Massa total inicial	1247,80 g	1353,70 g	1416,40 g	1239,80 g
	BI0T055	BI1T055	BI2T055	BI0T155
	2ª Fase			
Substrato Orgânico	Bagaço de Uva destilado	Bagaço de Uva + 10% inóculo 1	Bagaço de Uva + 10% inóculo 2	Bagaço de Uva destilado+ CaCO <sub>3</sub>
Temperatura	40-55 °C	40-55 °C	40-55 °C	40-55 °C
Caudal de ar inicial	0,25 dm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>	0,25 dm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>	0,25 dm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>	0,25 dm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>
Massa total inicial	1172,10 g	1336,90 g	1349,00 g	1224,70 g
	BI0T040-55	BI1T040-55	BI2T040-55	BI0T140-55
	3ª Fase			
Substrato Orgânico	Bagaço Uva destilado+ 10% inóculo 1	Bagaço de Uva destilado + 30% inóculo 1	Bagaço de Uva destilado + 50% inóculo 1	
Temperatura	40-55 °C	40-55 °C	40-55 °C	
Caudal de ar inicial	0,90 dm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>	0,90 dm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>	0,90 dm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>	
Massa total inicial	1286,82 g	1262,33 g	1238,46 g	
	BI1-10T040-55	BI1-30T040-55	BI1-50T040-55	

Observações:

- i) O inóculo 1 é resíduo de aviário e o inóculo 2 é a casca de laranja
- ii) O CaCO<sub>3</sub> foi usado como tampão tendo sido a quantidade acrescentada determinada apenas em função da obtenção de pH neutro. Para tal procedeu-se à determinação do pH pela metodologia normal e adicionou-se aos poucos o agente tamponizante até obter o pH neutro e extrapolou-se a massa de CaCO<sub>3</sub> para a massa total de resíduo.

Bagaço de Uva Inóculo 10, 30 ou 50% inóculo nos ensaios da 3ª fase

- iii)
 

BI0(-10)T040

↙ ↘ ↗ ↘

B I 0 ( - 10 ) T 0 4 0

↙ ↘ ↗ ↘

Tampão, CaCO<sub>3</sub>

temperatura do ensaio (40°C, 55°C, 40-55°C)

0 sem tampão, 1 com tampão

0, sem inóculo, 1 para aviário, 2 para laranja

Posteriormente a estes ensaios na unidade piloto de compostagem procedeu-se à avaliação da qualidade do composto obtido através da avaliação da quantidade de matéria húmica e ainda realizando ensaios de vaso.

## **5.4. CONTROLO DO PROCESSO**

### **5.4.1. Análise da Fase Gasosa**

Os caudais dos gases de exaustão foram medidos através de um medidor de fluxo mássico na gama de 0 a 2 dm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> (PTN), tendo sido avaliada a evolução do CO<sub>2</sub>. Para tal efectuou-se amostragens intermitentes a intervalos regulares, analisando-se três réplicas quer do caudal de alimentação gasosa quer do gás de exaustão. Esta última foi realizada após a remoção da humidade numa coluna de condensação, através da permuta de calor com um fluido a 10°C seguida de passagem por um exsicante (sílica-gel). Deste modo, a corrente gasosa é desviada para um medidor de fluxo mássico ou para o analisador de CO<sub>2</sub> para a medição do caudal ou determinação do volume de CO<sub>2</sub>, respectivamente.

O condensado da fase gasosa foi também analisado em termos de volume e pH.

### **5.4.2. Análise da Fase Sólida**

#### *5.4.2.1. Amostragem*

A amostragem de sólidos não é uma tarefa fácil, sobretudo devido à heterogeneidade do sólido, fazendo com que por vezes, pequenas variações de posição apresentem grandes diferenças. Deste modo, e tendo em conta que a amostragem é geralmente a maior fonte de erro na preparação da amostra para análise, são necessários muitos cuidados na colheita de uma amostra para que seja representativa (Mendham *et al*, 2002).

Para amostragem da massa em compostagem era necessário proceder à abertura dos reactores o que implicava que a temperatura do sistema fosse baixada para valores próximos da temperatura ambiente, de modo a evitar perdas por evaporação da água. Logo que a temperatura tivesse valores mais baixos cada um dos reactores era aberto. Depois de pesado o cesto, o seu conteúdo era vertido para um recipiente onde se procedia a uma mistura e remeximento manuais para minimizar a heterogeneidade do meio. Posteriormente eram retiradas as amostras necessárias para as análises subsequentes.

#### *5.4.2.2. Métodos de Análise*

A medição da temperatura foi realizada através de termopares tipo K colocados nas tampas dos reactores até meia altura e ligados a um circuito electrónico de multiplexagem, sendo registadas no computador.

A massa sólida foi ainda amostrada para com o objectivo de análise de diferentes parâmetros, conforme escrito na Tabela 5.

**Tabela 5 - Parâmetros e técnicas de análise da fase sólida**

Parâmetro	Método de Análise	Norma
<b>Massa total</b>	Pesagem em balança digital ( $\pm 0,01\text{g}$ )	
<b>Humidade, H</b>	Secagem de material em estufa a $105^\circ\text{C}$ , 24h (3 réplicas)	
<b>Sólidos Voláteis, SV</b>	Incineração a $600^\circ\text{C}$ durante 3 horas (3 réplicas)	American Society for Testing and Materials (1984) excepto o tempo de 3h
<b>pH</b>	Mistura de 5g de amostra t.q. em 500 mL de água destilada, 1 hora de agitação e análise do sobrenadante por potenciometria com eléctrodo de vidro	
<b>Azoto Kjeldhal</b>	Digestão ácida e destilação em meio alcalino de 1g de amostra t.q. (3 réplicas) $N[\%] = \frac{(A - B) \times N \times 0,014}{C} \times 100$ A - volume de HCl, em mL gasto na titulação da amostra B - volume de HCl em mL gasto na titulação do branco C - massa de amostra, em grama, em base seca N - normalidade do HCl	Nota de Aplicação AN16/79 da Tecator
<b>Azoto amoniacal</b>	Destilação em meio alcalino de 1g de amostra t.q. (3 réplicas)	
<b>Azoto orgânico</b>	Diferença entre o teor de azoto Kjeldhal e o teor de azoto amoniacal	
<b>Proteína Bruta</b>	Multiplicação do azoto orgânico pelo factor $6,08^5$	
<b>Lípidos</b>	Extracção com éter e gravimetria de uma amostra seca e moída (<1mm) de 3g	Método Soxhlet numa unidade Soxtec da Tecator
<b>Carbono Orgânico Total (m/m)</b>	Divisão do teor em SV pelo factor 1,8 (Haug, 1980) $\% COT \left[ \frac{m}{m} \right] = \frac{SV}{1,8}$	
<b>Fibras</b>	Método Van Soest sobre 1g de amostra seca e moída	Nota de aplicação AN06/79 e AN03/78 da Tecator por extracções sucessivas, seguidas de uma terceira extracção com $\text{H}_2\text{SO}_4$ a 72% para solubilização da celulose Zorzi (1988)
<b>Compostos Húmicos</b>	3 extracções com NaOH 0,1N sobre 1g de amostra seca, e posterior análise do carbono húmico total (método CQO de refluxo); extracção ácida sobre o extracto anterior originando um precipitado e um sobrenadante sobre o qual é analisado o carbono fúlvico (método CQO tradicional com digestão ácida) $C_{\text{húmico}} [\text{mg}] = (mL FAS_{\text{branco}} - mL FAS_{\text{amostra}}) \times \frac{72}{24} \times N_{FAS}$ $C_{\text{húmico total}} [\%] = C_{\text{húmico}} [\text{mg}] \times \frac{300 \times 100}{20 \times mg_{\text{amostra}}}$ $C_{\text{fúlvico}} [\text{mg}] = (mL FAS_{\text{branco}} - mL FAS_{\text{amostra}}) \times \frac{72}{24} \times N_{FAS}$ $C_{\text{fúlvico}} [\%] = C_{\text{fúlvico}} [\text{mg}] \times \frac{300 \times 100 \times 50}{25 \times 40 \times mg_{\text{amostra}}}$ $AF [\%] = \frac{C_{\text{fúlvico}} [\%]}{C_{\text{húmico total}} [\%]} \times 100$ $AH [\%] = 100 - AF [\%]$	

<sup>5</sup> Este factor resulta da média aritmética dos factores para determinação da proteína bruta para vários materiais orgânicos, indicados por James (1995), por não se ter encontrado um valor específico para o substrato em estudo.

## 5.5. CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO ORGÂNICO

### 5.5.1. Fase Preliminar, 1ª e 2ª Fases

Para a caracterização do substrato orgânico foram analisados diferentes parâmetros, constantes das tabelas respectivas a cada substrato e determinados de acordo com os métodos referidos Tabela 5. É de referir que determinados parâmetros, tais como humidade, teor em sólidos voláteis, cinzas e pH foram determinados no início de cada um dos ensaios, tendo sido os restantes determinados apenas uma vez. Verificou-se que a variação entre as réplicas de um mesmo ensaio era semelhante à variação dos valores entre ensaios, pelo que se considerou como valor deste parâmetro a média aritmética da totalidade das réplicas, dos vários ensaios. Para tal ser possível efectuou-se uma validação dos resultados, recorrendo a um cálculo estatístico simples, designado por Critério de Chauvenet que é um método de rejeição de pontos experimentais e cálculo de coeficiente de variação (ver anexo A).

#### 5.5.1.1. Substrato Orgânico Simples

O substrato orgânico é o bagaço de uva destilado. É constituído por uma mistura de grainhas, películas de uva e engaço. É uma massa heterogénea, de cor castanha-arroxeadada, com forte cheiro a álcool vínico e adocicado. Devido à sua estrutura apresenta elevada porosidade (Figura 8).



**Figura 8 - Bagaço de uva destilado (substrato simples)**



A humidade que apresenta naturalmente é favorável ao processo de compostagem, pelo que não foi necessário adicionar água no início do processo para ajuste do teor de humidade. Foram determinados os parâmetros resumidos na Tabela 6 para uma correcta caracterização do substrato orgânico. É importante notar que o teor em lenhina do bagaço de uva é muito elevado, o que de acordo com o que foi dito na secção 2.2.2.2 diminui a superfície disponível para a penetração e actividade enzimática, e consequentemente, dificulta a degradação do substrato.

**Tabela 6 - Caracterização Inicial do Substrato: bagaço de uva destilado simples**

Parâmetro		Valor
pH		3,79
Humidade [% m/m, btq]		58,28
Sólidos Voláteis, SV [% m/m, bs]		93,86
Cinzas [% m/m, bs]		6,14
Lípidos [% m/m, bs]		6,39
Fibras [% m/m, bs]		63,86
Hemicelulose [% m/m, bs]		11,33
Celulose [% m/m, bs]		4,02
Lenhina [% m/m, bs]		48,51
Azoto Kjeldhal [% m/m, bs]		1,97
Azoto Amoniacal [% m/m, bs]		0,03
Proteínas [% m/m, bs]		11,80
Hidratos de carbono não fibra [% m/m, bs]		11,81
Carbono Orgânico Total [% m/m, bs]		52,14
Razão C:N		26,47
Composição Elementar [% m/m, bssc]	C	44,92
	H	7,09
	O	45,99
	N	2,34

Existem já empresas, nomeadamente em França que produzem composto quase 100% à base de bagaço de uva, apenas misturado com vinho, com resultados satisfatórios e bom grau de humificação (Gardonnenque, 2008). O bagaço de uva que utilizam é de uma casta específica, *épépiné*.

#### 5.5.1.2. Substrato Orgânico Inoculado

Foram várias as razões pelas quais se adicionaram inóculos ao substrato orgânico. Devido ao processo de destilação, que ocorre a temperaturas elevadas, a flora microbiana é grandemente afectada e por isso a quantidade de microrganismos e a sua variedade estão condicionadas e poderiam levar a um prolongamento da fase de adaptação, retardando o processo de compostagem. De acordo com o que já foi referido na secção 2.2.3, a adição de inóculo promove um aumento na quantidade de microrganismos e ao mesmo tempo adiciona ao substrato microrganismos que possam nele não estar presentes e que sejam úteis para a degradação da matéria orgânica. Outras razões prendem-se com a optimização da razão C:N, do pH e com a disponibilidade do resíduo utilizado como inóculo. Os inóculos seleccionados foram o resíduo de aviário e a casca de laranja. De seguida justifica-se a escolha feita e caracteriza-se as misturas obtidas.

### Resíduo de Aviário

A utilização do resíduo de aviário neste estudo pode ser justificada por diferentes razões. O resíduo de aviário utilizado era constituído por uma mistura de excrementos de aves, penas, sobras da alimentação das aves e serrim, como material absorvente, excepto no ensaio da terceira fase do trabalho que, em vez de serrim continha casca de arroz, sendo por isso ligeiramente diferentes. É um resíduo muito rico em  $\text{NH}_3$ , contribuindo para o aumento do teor em azoto da mistura. Enquanto inóculo contribui portanto para a diminuição da razão C:N e, por outro lado fornece uma flora microbiana específica ao substrato orgânico.

Uma outra razão está relacionada com a disponibilidade deste resíduo. A destilaria detentora do bagaço de uva destilado em estudo está localizada numa zona rural no coração da Bairrada, onde existe produções avícolas, existindo por isso uma grande quantidade de resíduo de aviário, ao qual é necessário dar algum destino. Deste modo é possível beneficiar de um efeito de escala, por um lado, e por outro de uma rentabilização do bagaço de uva, o que é uma vantagem do ponto de vista económico.

A adição do resíduo de aviário alterou as características do substrato orgânico, de acordo com os valores que estão na Tabela 7, para os ensaios da 1ª e 2ª fase e para os ensaios da 3ª fase.

**Tabela 7 - Caracterização do substrato orgânico inoculado: bagaço de uva destilado + resíduo de aviário para todos os ensaios realizados**

Parâmetro	Ensaio	BI1T0 -	BI1-10T040-55	BI1-10T040-55	BI1-10T040-55
pH		4,48	4,05	5,21	6,17
Humidade [% m/m, btq]		59,63	58,77	56,82	56,86 <sup>6</sup>
Sólidos Voláteis, SV [% m/m, bs]		91,85	91,97	90,13	89,15
Cinzas [% m/m, bs]		8,15	8,03	9,87	10,85
Lípidos [% m/m, bs]		5,94	5,88	4,85	3,83
Fibras [% m/m, bs]		62,13	62,19	60,17	56,27
Hemicelulose [% m/m, bs]		12,42	12,53	15,18	19,49
Celulose [% m/m, bs]		5,49	5,60	8,88	6,18
Lenhina [% m/m, bs]		44,21	44,06	36,10	30,59
Azoto Kjeldhal [% m/m, bs]		2,03	2,06	2,27	2,52
Azoto Amoniacal [% m/m, bs]		0,08	0,08	0,18	0,28
Proteínas [% m/m, bs]		11,90	12,19	13,02	14,00
Hidratos de carbono não fibra [% m/m, bs]		11,88	11,75	12,09	15,05
Carbono Orgânico Total [% m/m, bs]		51,03	51,09	50,07	49,53
Razão C:N		25,14	24,80	22,06	19,65
Composição Elementar [% m/m, bssc]	C	44,77	44,71	44,25	43,76
	H	6,64	6,64	6,58	6,52
	O	46,09	46,09	46,39	46,70
	N	4,42	2,47	2,69	2,93

<sup>6</sup> Valor obtido após a adição de 150 mL de água

*Casca de Laranja*

A polpa e as cascas de fruta resultantes da indústria produtora de sumos têm sido muito utilizadas como matéria-prima para a compostagem, sendo referência na maioria dos manuais de compostagem. Uma vez que os resultados obtidos são positivos e que se tem vindo a utilizar este tipo de misturas nas indústrias produtoras de fertilizantes orgânicos, fazia sentido estudar o processo.

Tal como sucedeu com a adição do resíduo de aviário, a adição da casca de laranja alterou, portanto, as propriedades do substrato inicial, pelo que se efectuou a análise dos mesmos parâmetros tendo-se obtido os valores resumidos na Tabela 8.

**Tabela 8 - Caracterização do substrato orgânico inoculado: bagaço de uva destilado + casca de laranja**

Parâmetro		Valor
pH		3,82
Humidade [% m/m, btq]		59,38
Sólidos Voláteis, SV [% m/m, bs]		94,23
Cinzas [% m/m, bs]		5,77
Lípidos [% m/m, bs]		5,87
Hidratos de carbono [% m/m, bs]		77,52
Azoto Kjeldhal [% m/m, bs]		1,80
Azoto Amoniacal [% m/m, bs]		0,02
Proteínas [% m/m, bs]		10,84
Carbono Orgânico Total [% m/m, bs]		52,35
Razão C:N		29,08
Composição Elementar [% m/m, bssc]	C	44,87
	H	6,62
	O	46,27
	N	2,15

#### 5.5.1.3. Substrato com correcção calcária de acidez

A correcção calcária da acidez do bagaço de uva destilado foi realizada sobretudo para determinar o efeito do pH na compostagem deste subproduto. De acordo com Santos (1995) já há algumas dezenas de anos era aconselhada a mistura de sulfato de potássio, escórias e lixiviado artificial feito com cal e sulfato de amónio para a facilitação da humificação e destruição dos ácidos. Contudo, esta prática resulta na libertação imediata do amoníaco pelo que o autor aconselha a utilização directa de cal, ou melhor, leite de cal. Do ponto de vista prático esta técnica não é viável, pois apresenta custos elevados pela utilização do  $\text{CaCO}_3$ , perante a obtenção do mesmo resultado recorrendo a alternativas como a adição de um inóculo alcalino, como por exemplo a casca de ovo.

Porém, para o fim a que este estudo se propõe, a utilização de  $\text{CaCO}_3$  serve o objectivo de determinar o efeito do pH e foi escolhido considerando que não é uma base forte e que pode ser adicionado como sólido.

A adição do  $\text{CaCO}_3$  não alterou as características do substrato orgânico do mesmo modo que a adição da casca de laranja ou o resíduo de aviário, pois não sendo material orgânico apenas influenciou no valor do pH, o teor de humidade e o teor de cinzas. As características do substrato estão na Tabela 9. De notar que, apesar de o valor de humidade

ter baixado ainda se encontrava dentro da gama óptima para o início do processo pelo que não foi necessário adicionar água.

**Tabela 9 - Caracterização do substrato orgânico com correcção calcária de acidez**

Parâmetro		Valor
pH		7,08
Humidade [% m/m, btq]		57,21
Sólidos Voláteis, SV [% m/m, bs]		88,53
Cinzas [% m/m, bs]		11,47
Lípidos [% m/m, bs]		6,03
Hidratos de carbono [% m/m, bs]		72,02
Azoto Kjeldhal [% m/m, bs]		1,86
Azoto Amoniacal [% m/m, bs]		0,03
Proteínas [% m/m, bs]		11,13
Carbono Orgânico Total [% m/m, bs]		49,18
Razão C:N		26,47
Composição Elementar [% m/m, bssc]	C	44,92
	H	7,09
	O	45,99
	N	2,34

## CAPÍTULO 6. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

### 6.1. MONITORIZAÇÃO DOS ENSAIOS DE COMPOSTAGEM

#### 6.1.1. Teor de CO<sub>2</sub> ao longo do processo

Ao longo do processo de compostagem nos diferentes ensaios foi medido o teor em CO<sub>2</sub>, conforme descrito anteriormente, no ponto 5.5.1.1. O registo dos valores foi feito em computador e os dados foram tratados de modo a que fosse possível interpretar os diferentes acontecimentos durante a compostagem da matéria orgânica.

O caudal de ar não é perfeitamente constante, devido a variações de pressão na conduta de ar. De acordo com as necessidades do processo, o caudal de ar foi aumentado, de modo a prevenir situações de anaerobiose, sobretudo a nível da micropartículas, e/ou devido à limitação do programa de aquisição de dados em ler valores do teor em CO<sub>2</sub> superiores a 10%. Noutras alturas foi diminuído o caudal, sempre fornecendo o oxigénio necessário à reacção, mas de modo a evitar a secagem excessiva do material, remoção de NH<sub>3</sub>, etc.

Considerando todas estas variações do caudal de ar, e tendo em vista o objectivo do estudo, uma forma mais clara de perceber o que estava a suceder no sistema é a determinação do volume de CO<sub>2</sub> libertado e acumulado até  $t = n$ , que pode ser calculado através da equação 4.

$$V_{CO_2} = \sum_{n=1}^n \frac{(y_{CO_2_{n-1}} \cdot Q_{a_{n-1}} + y_{CO_2_n} \cdot Q_{a_n})}{2} (t_n - t_{n-1}) \quad [dm^3 PTN] \quad \text{Eq.4}$$

onde,

$y_{CO_2}$  = fracção molar do CO<sub>2</sub> no ar de exaustão

$Q_a$  = caudal do ar de exaustão

$t$  = tempo de reacção

$n$  = instante em que se efectua a leitura dos parâmetros

Como se poderá observar, nas representações gráficas dos diferentes parâmetros (teor de CO<sub>2</sub>, caudal de ar de alimentação, temperatura, volume de CO<sub>2</sub>) existem intervalos de tempo sem dados. Tal pode dever-se a diferentes razões, desde a paragem da aquisição desses mesmos dados aquando das amostragens da parte sólida, até a paragens forçadas da aquisição de dados por falhas de energia ou ainda por problemas de leitura dos dados, pelo que os valores lidos foram desprezados.

### 6.1.2. Caracterização do material compostado e grau de conversão

O material compostado sofre alterações relativas ao aspecto, cheiro, etc, pelo que é importante a sua observação no final do processo, até porque como se referiu o cheiro a terra é uma característica espectável no produto final.

Além da observação do material, do mesmo modo que ao substrato inicial, realizaram-se análises laboratoriais para caracterização do material resultante do processo de compostagem. Além de dar informações directas sobre o composto em si, a comparação entre o substrato inicial e o produto permite também tirar conclusões interessantes do ponto de vista das condições do processo. Assim, é importante determinar o grau de conversão de sólidos voláteis. A composição do material em base seca não dá informação directa sobre a degradação dos diferentes componentes desse material, o que implica que o grau de conversão só seja possível de calcular usando massas absolutas (o que quase nunca é possível), ou a fracções mássicas relativas a uma mesma massa. Ora, à pesagem das massas está sempre associado um erro relacionado com as perdas de material que são inevitáveis, pelo que deixa de existir total confiança sobre as massas encontradas. Por estes motivos, e uma vez que para a maioria dos materiais sujeitos a processos de compostagem a massa de cinzas se matem constante, define-se uma fracção designada fracção em base de cinza constante,  $w_{jCC}$  que corresponde à fracção mássica que se verificaria se a massa total (seca) de sólidos tivesse permanecido constante e igual ao estado inicial.

- Fracção de um qualquer componente (j) em base de cinza constante (bcc)

$$w_{jCC,t} = w_{jR,t} \frac{w_{zR,0}}{w_{zR,t}} \quad \text{Eq.5}$$

Sendo,

$w_{jR}$  = Fracção de j em base seca

$w_{jCC}$  = Fracção de j em base de cinza constante

- Grau de Conversão de Sólidos Voláteis

$$(X_{SV})_t = \frac{w_{SVR_0} - w_{SVCC_t}}{w_{SVR_0}} \quad \text{Eq.6}$$

onde:

$(X_{SV})_t$  = Grau de conversão de sólidos voláteis no instante t

$w_{SV,R_0}$  = Fracção de sólidos voláteis no instante 0, em base seca

$w_{SVCC_t}$  = Fracção de sólidos voláteis no instante t, em base cinza constante

Ao longo do processo foram recolhidas purgas e condensado do gás de exaustão, que, como já se disse foram analisados relativamente ao volume e ao pH.

Em alguns ensaios, outros parâmetros tais como o teor em proteínas, lípidos, fibras, etc. foram também determinados, bem como o seu grau de conversão. Pelas mesmas razões, tal como para os sólidos voláteis também aqui o grau de conversão foi calculado considerando a fracção em base de cinza constante.

➤ Grau de Conversão de um componente qualquer,  $w$

$$(X_j)_n = \frac{w_{jCC_0} \cdot w_{jCC_t}}{w_{jCC_0}} \quad \text{Eq. 7}$$

onde,

$j$  – componente orgânico

$w$  – fracção do componente  $j$

$cc$  – base cinza constante

## 6.2. ENSAIO PRELIMINAR

Conforme foi descrito no plano experimental (vide secção 5.3), no ensaio preliminar foram operados dois reactores a 40°C e outros dois a 55°C, sendo que um dos reactores de cada temperatura tinha como substrato o bagaço de uva destilado simples e o outro bagaço de uva inoculado com resíduo de aviário.

Como ensaio preliminar que foi, apenas servia o objectivo de determinar as condições operacionais nas quais deveriam decorrer os ensaios definitivos subsequentes.

O processo foi controlado do modo descrito, tendo sido essencial o acompanhamento da fase gasosa.

Em qualquer um dos reactores, durante os primeiros três dias não se observou a libertação de  $\text{CO}_2$ , entendendo-se como tal o  $\text{CO}_2$  acrescentado pela respiração dos microrganismos, calculado como a diferença entre o  $\text{CO}_2$  presente no caudal de ar de alimentação e o  $\text{CO}_2$  presente no caudal de ar de exaustão. Devido a problemas instrumentais ao fim desses três dias foi necessário parar o processo e dadas as circunstâncias fez-se uma amostragem da fase sólida, tendo sido analisados alguns parâmetros tais como o teor em humidade, em sólidos voláteis e o pH. Na determinação do pH constatou-se que o meio continuava ácido em qualquer um dos reactores, especialmente naqueles que continham apenas o bagaço de uva destilado. Perante tais resultados, colocou-se a hipótese de o pH estar a influenciar os resultados e tal explicaria a ausência de reacção. Para averiguar a veracidade desta hipótese optou-se por adicionar um agente tampão para a correcção da acidez, tendo-se utilizado o  $\text{CaCO}_3$ . A partir deste momento os valores do teor em  $\text{CO}_2$  aumentaram acentuadamente, pelo que se considera que é necessário o controlo do pH no início do processo.

Este resultado condicionou portanto as condições operacionais dos ensaios seguintes, pelo que se assegurou sempre a existência de um reactor com correcção calcária de acidez.

O ensaio preliminar chamou ainda a atenção para outro facto que permitiu controlar melhor a fase gasosa do processo. Foi detectado um patamar no valor de 10% v/v de  $\text{CO}_2$ . Tal deve-se a uma limitação não no fornecimento de ar ao sistema, mas sim a uma limitação na unidade de controlo, que foi programada para operar dentro do intervalo entre 0 e 10%  $\text{CO}_2$ . Como se trata apenas de uma limitação instrumental e não de uma limitação operacional foi possível contornar o problema, fazendo-se variar o caudal de ar de alimentação de acordo com a actividade microbiana existente, ou seja, quando o teor de  $\text{CO}_2$  libertado começava a aumentar o caudal era aumentado de modo a que o  $\text{CO}_2$  fosse diluído, apresentando uma percentagem menor.

### 6.3. 1ª FASE

#### 6.3.1. TEOR DE CO<sub>2</sub>

A Figura 9 mostra as representações gráficas do teor de CO<sub>2</sub> no gás de exaustão e o caudal de ar de alimentação para os diferentes ensaios realizados.

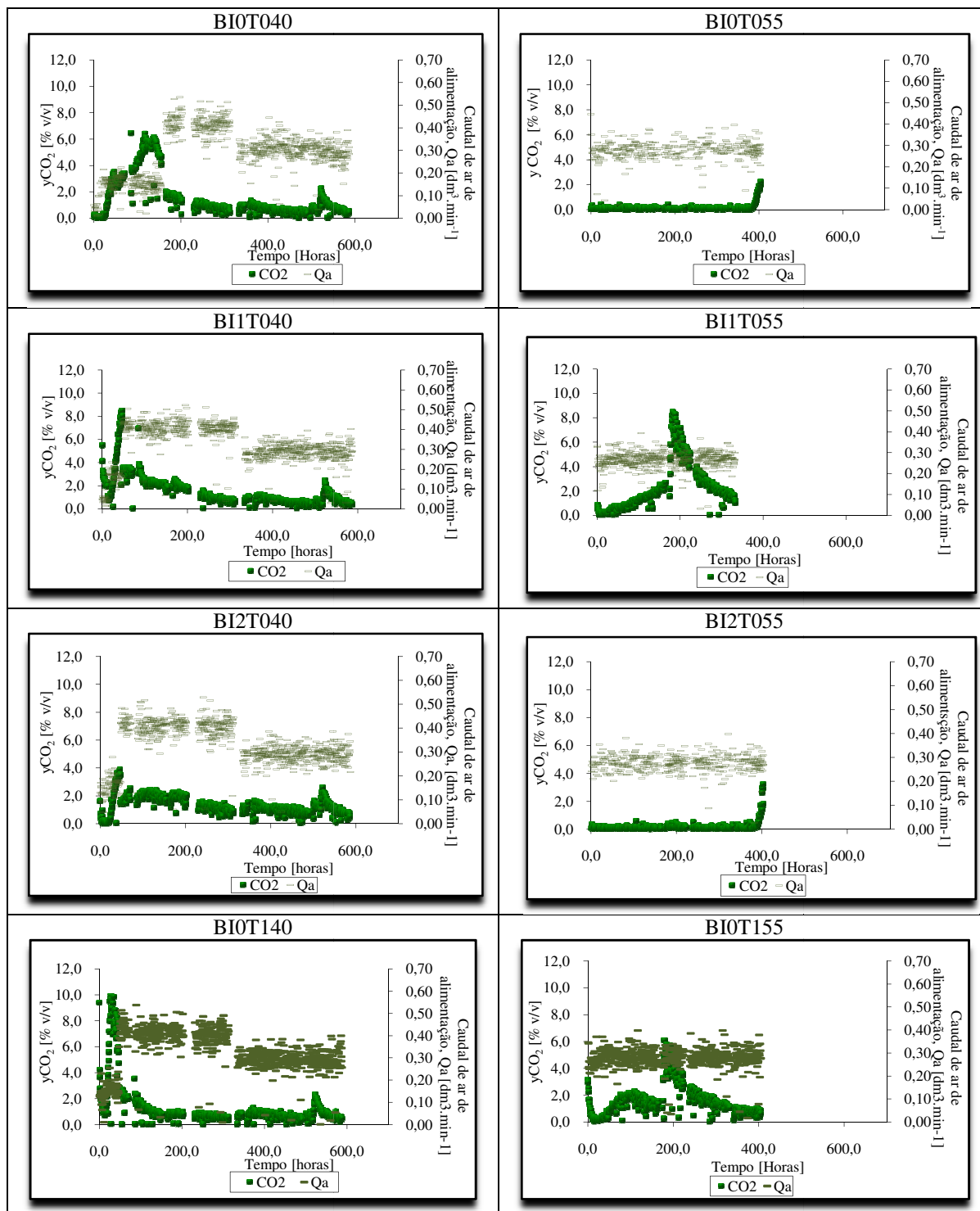


Figura 9 - Variação do teor de CO<sub>2</sub> no gás de exaustão e do caudal de ar de alimentação ao longo do tempo nos ensaios da 1ª fase



Analizando a Figura 9, observa-se que nos ensaios a 40°C (gráficos da esquerda) há uma rápida e ligeira descida do teor em CO<sub>2</sub> no gás de exaustão, que poderá corresponder à hidrólise ácida, mantendo-se baixo e próximo de 0% durante o primeiro dia. Neste período terá ocorrido uma adaptação dos microrganismos às condições ambientais. Posteriormente, o teor em CO<sub>2</sub> começou a aumentar, tendo atingido um máximo de 6,4% (v/v) para o ensaio BI0T040, 8,46% (v/v) para BI1T040, 3,87% (v/v) no ensaio BI2T040 e 9,9% (v/v) em BI0T140. Deste momento em diante o teor de CO<sub>2</sub> diminui sempre em todos os ensaios, correspondendo à diminuição da intensidade da reacção, até valores próximos de 0% (v/v), o que poderá significar o esgotamento da matéria orgânica facilmente degradável. Os picos, menores, que surgem entretanto correspondem a leituras do teor de CO<sub>2</sub> efectuadas após a amostragem da fase sólida, sugerindo que se devem ao aumento da oxigenação, conseguida com o revolvimento da biomassa em compostagem, e/ou ao restabelecimento da humidade.

É de realçar que o caudal de ar de alimentação, que inicialmente era 0,15 dm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> foi variando ao longo do ensaio nos diferentes compostores. Assim, nos momentos de maior intensidade biológica o caudal de ar foi aumentado, de modo a evitar a anaerobiose, sobretudo a nível das micropartículas, e também devido ao limite imposto pela instrumentação. Do mesmo modo, para evitar a secagem do material, quando a actividade biológica diminuiu de intensidade procedeu-se à redução do caudal de ar de alimentação.

Já nos ensaios termófilos o caudal de ar foi mantido constante e igual a 0,3 dm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>, ao longo do tempo de reacção, por se ter considerado que não limitaria a leitura do teor de CO<sub>2</sub> ou conduziria a situações de anaerobiose e, por não ser muito elevado, não provocaria a secagem do material.

Observando agora os gráficos do lado direito da Figura 9, correspondentes aos ensaios com as mesmas condições dos ensaios anteriores, excepto a temperatura que foi de 55°C, verifica-se que os ensaios com bagaço de uva simples (BI0T055) e inoculado com casca de laranja (BI2T055) apresentam comportamentos semelhantes e o mesmo acontece para os ensaios de compostagem do bagaço de uva com resíduo de aviário (BI1T055) e com correcção calcária de acidez (BI0T155). Assim, relativamente aos ensaios BI0T055 e BI2T055, o teor em CO<sub>2</sub> do gás de exaustão foi sempre próximo de 0% (v/v), o que significará que existe reacção biológica muito pouco intensa. De modo a confirmar se tal estava relacionado com o facto de se estar a operar a 55°C, procedeu-se à diminuição da temperatura para a gama mesófila (40°C). O resultado foi o aumento do teor de CO<sub>2</sub> no gás de exaustão, cerca de 42 horas após a diminuição da temperatura (parte final dos gráficos).

No que diz respeito aos ensaios BI1T055 e BI0T155 o comportamento é semelhante ao dos ensaios mesófilos, apresentado, igualmente uma ligeira diminuição do teor em CO<sub>2</sub> nas primeiras horas e valores próximos dos 0% (v/v) durante o primeiro dia, começando depois a aumentar o teor em CO<sub>2</sub> do gás de exaustão, iguais a 8,40% (v/v) e 2,10% (v/v), respectivamente. É ainda de referir que também nestes ensaios, após a amostragem e consequente reoxigenação da massa em compostagem e rectificação da humidade o teor de CO<sub>2</sub> apresentou um pico que, no ensaio com inoculação com resíduo de aviário foi o pico referido de 8,40% mas que, no ensaio com correcção calcária de acidez foi até superior ao atingido anteriormente, apresentando o valor de 6,2% (v/v). Posteriormente, os valores de CO<sub>2</sub> diminuíram até próximo de 0% (v/v), denunciando a exaustão da matéria orgânica de fácil degradação.

Resumindo, os resultados em termos de teor de CO<sub>2</sub> no gás de exaustão são bastante diferentes ao comparar-se os ensaios com igual substrato a temperaturas diferentes. Portanto, para os ensaios realizados a 40°C verifica-se grande variação do teor

de CO<sub>2</sub> ao longo do tempo enquanto que nos ensaios realizados na gama termófila só ocorreu alterações importantes no teor de CO<sub>2</sub> no ensaio de compostagem do bagaço de uva destilado com resíduo de aviário e com correcção calcária de acidez. Nos outros dois o teor de CO<sub>2</sub> foi sempre aproximadamente 0% (v/v).

De uns substratos para outros a maior diferença consiste no maior ou menor teor de CO<sub>2</sub>, mas apresentam comportamentos iguais de modo geral, com uma primeira fase de adaptação e hidrólise ácida em que o teor de CO<sub>2</sub> se mantém baixo, seguida de um pico e posterior diminuição gradual até valores novamente próximos de 0% (v/v), significando a exaustão da matéria orgânica facilmente degradada. Em todos os ensaios em que se verificou actividade celular podem observar-se outros picos, menores, do teor de CO<sub>2</sub>. Estes correspondem aos momentos que se seguem às amostragens da fase sólida, nos quais foram resposta as condições operacionais óptimas (humidade e oxigénio devido ao revolvimento).

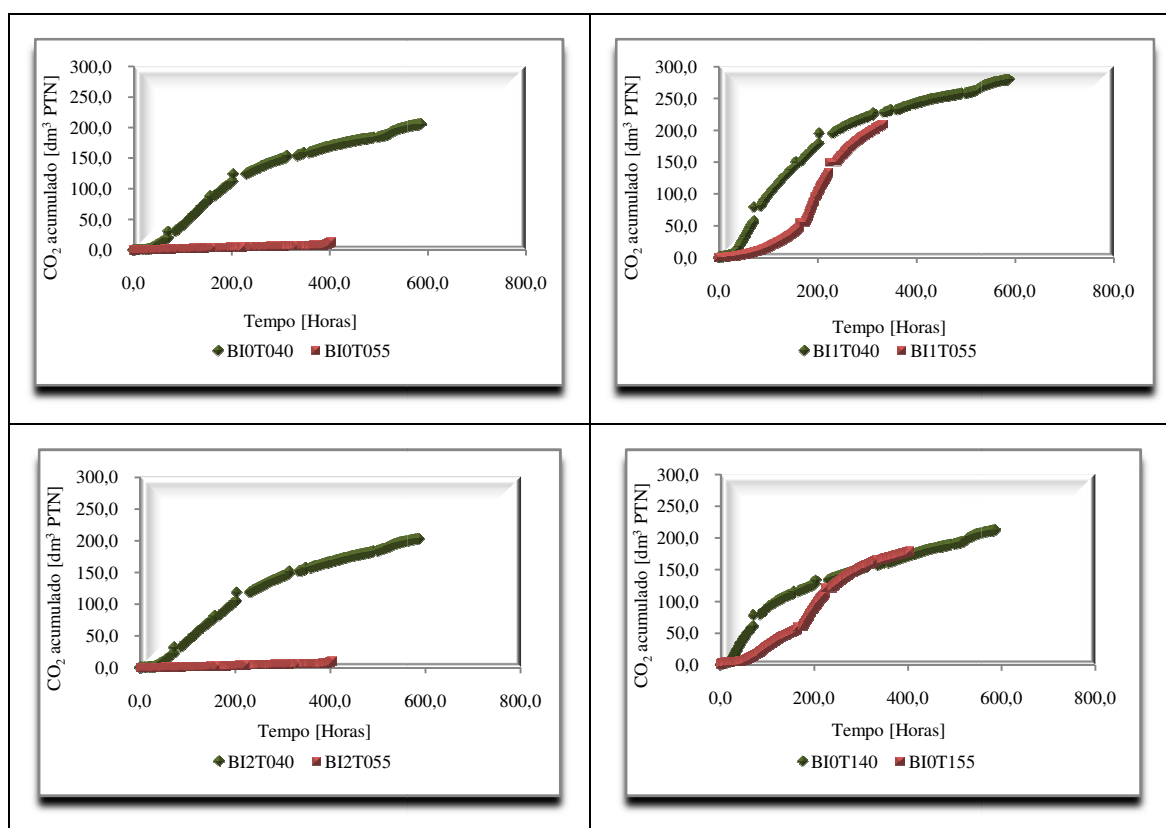


Figura 10 - Volume de CO<sub>2</sub> acumulado ao longo do tempo nos ensaios da 1ª fase

O mesmo pode ser observado nos gráficos da Figura 10 que representam o volume de CO<sub>2</sub> acumulado ao longo do tempo, determinado de acordo com a equação 4.

Pode observar-se para os ensaios de compostagem do bagaço de uva simples (BI0T040 e BI0T055), que o volume total acumulado é muito superior no ensaio mesófilo, sendo sempre próximo de 0 dm<sup>3</sup> no ensaio termófilo. No ensaio que decorreu a 40°C constata-se pelo menor declive da curva que no início do processo a libertação de CO<sub>2</sub> foi menor, reforçando a existência de uma fase de adaptação dos microrganismos, aumentando mais acentuadamente durante aquilo que será a fase de grande intensidade biológica. Entretanto

a curva diminui de declive, no momento em que a reacção terá diminuído de intensidade (ver gráfico superior esquerdo).

Relativamente aos ensaios de compostagem do bagaço de uva destilado inoculado com resíduo de aviário, o gráfico superior direito confirma o que foi dito a propósito dos correspondentes gráficos da Figura 9. O volume de CO<sub>2</sub> acumulado aumenta mais rapidamente no ensaio mesófilo do que no ensaio termófilo, sendo possível distinguir uma fase de adaptação dos microrganismos mais prolongada neste último. Contudo, o aumento do volume de CO<sub>2</sub> que ocorreu na fase de maior intensidade biológica no ensaio decorrido a 55°C foi bastante mais acentuado, de tal modo que o volume acumulado quase atingiu o valor do CO<sub>2</sub> acumulado no ensaio a 40°C.

Para os ensaios em que se utilizou a casca de laranja como inóculo (gráfico inferior esquerdo) os resultados do volume acumulado de CO<sub>2</sub> são igualmente semelhantes aos que se obtiveram nos ensaios com bagaço de uva simples. Assim, no ensaio mesófilo o volume acumulado foi muito superior e com um total de 202,8 dm<sup>3</sup> de CO<sub>2</sub>, apresentando igualmente uma fase inicial com uma libertação de CO<sub>2</sub> menor, aumentando mais depressa a partir do segundo dia, voltando a diminuir o volume de CO<sub>2</sub> ao longo do tempo, pelo que o declive do CO<sub>2</sub> acumulado diminui. No ensaio termófilo, uma vez que, tendo ocorrido reacção, esta terá sido muito lenta, o volume acumulado de CO<sub>2</sub> total foi igual a 10,5 dm<sup>3</sup>, notando ainda que cerca de um terço desse volume foi produzido nos últimos dois dias, após a diminuição da temperatura.

Finalmente, para os ensaios com correcção calcária de acidez, mais uma vez o gráfico inferior direito Figura 10 confirma o que foi dito a partir das representações do teor de CO<sub>2</sub>. Na mesma figura pode ver-se que, apesar de a produção de CO<sub>2</sub> ter sido mais lenta no ensaio a 55°C, ao fim de algum tempo o declive da curva de CO<sub>2</sub> acumulado aumenta significativamente, o que significa que foi uma fase de actividade biológica muito intensa, de tal modo que o volume de CO<sub>2</sub> acumulado ultrapassou o volume acumulado no mesmo tempo no ensaio mesófilo. Aos poucos o valor de CO<sub>2</sub> foi tendendo para um valor fixo, o que significa que ter-se-á esgotado a matéria orgânica de fácil degradação, pelo menos à temperatura ensaiada.

### 6.3.2. Caracterização do material compostado e grau de conversão

#### 6.3.2.1. Bagaço de Uva Destilado Simples (Ensaio BIOT040 e BIOT055)

No ensaio a 40°C o material compostado, tal como no início, apresentava-se bastante heterogéneo, mas bastante mais seco, com uma cor escura quase preta. O odor não perdeu a sua característica doce, mas perdeu o aroma a álcool inicial.

Em relação ao ensaio a 55°C, embora a textura se tenha mantido igualmente heterogénea, o cheiro sofreu alterações diferentes do ensaio mesófilo. Provavelmente devido ao facto de, na fase final, se ter baixado a temperatura e ainda de o ensaio ter terminado antes de se verificar a exaustão da matéria orgânica facilmente degradável, era possível observar na massa compostada a presença de microrganismos de cor branca e amarelada.

Relativamente à caracterização do produto do processo de compostagem nestes dois ensaios, o resultado é apresentado na Tabela 10.

**Tabela 10 - Caracterização do produto final da compostagem do bagaço de uva simples, a 40 e 55°C**

Parâmetro	Ensaio	BI0T040	BI0T055
Tempo [h]		588	404
pH		8,34	3,86
Humidade [% m/m, btq]		44,36	55,38
Sólidos Voláteis, SV [% m/m, bs]		92,59	93,59
Cinzas [% m/m, bs]		7,41	6,41
Carbono Orgânico Total [% m/m, bs]		51,44	51,99

Alguns dos parâmetros foram variando ao longo do processo, tal como a humidade, que foi sendo determinada em cada uma das amostragens da fase sólida, sendo adicionada água sempre que necessário para manter o seu teor dentro da gama óptima para a actividade microbiológica. Este processo não foi de fácil execução devido à fraca capacidade de retenção de água por parte do substrato, o que fazia com que aparentemente a humidade tivesse sido reposta quando nem sempre assim era na realidade. Outro aspecto a referir é que, devido a essa fraca capacidade de retenção muita da água era lixiviada, influenciando o volume das purgas que foram sendo recolhidas ao longo do tempo, como será possível observar nas tabelas em que esse valor é registado. Outro parâmetro determinado em todas as amostragens foi o pH, cuja variação importa analisar.

**Tabela 11 - Variação do pH do sólido no ensaio de compostagem do bagaço de uva simples, a 40° e 55°C**

	BI0T040	BI0T055
Início	3,79	3,79
1ª amostragem	6,85	3,82
2ª amostragem	7,95	3,80
3ª amostragem	8,15	3,86
4ª amostragem	8,34	

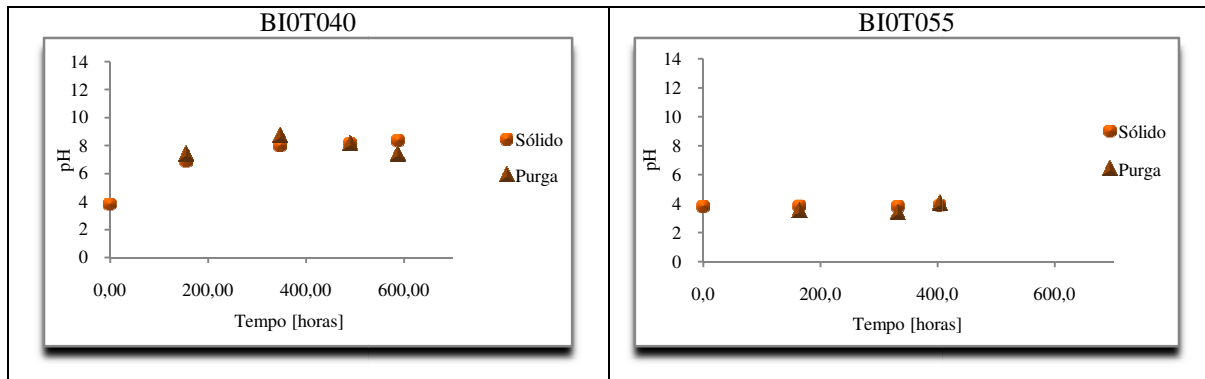
Como se pode ver na Tabela 11 e no gráfico da Figura 11 o pH do ensaio realizado na gama termófila foi sempre ácido, enquanto que, no ensaio realizado a 40°C foi subindo gradualmente para valores neutros e depois alcalinos.

Ao longo do ensaio, sempre que se realizou amostragens da fase sólida foram também recolhidas as purgas, cujo volume e pH foi igualmente medido. Os resultados constam na Tabela 12.

**Tabela 12 - pH e volume das purgas recolhidas nos ensaios de compostagem do bagaço de uva simples, a 40° e 55°C**

	BI0T040		BI0T055	
	Volume [mL]	pH	Volume [mL]	pH
1ª amostragem	67,5	7,36	70	3,48
2ª amostragem	60,0	8,65	65	3,36
3ª amostragem	29,0	8,11	6,5	4,00
4ª amostragem	80,0	7,36		
Total	236,5		141,5	

É possível comparar o valor do pH medido na massa em compostagem ao longo do processo e o valor do pH das purgas produzidas, tal como se pode ver no gráfico da Figura 11.



**Figura 11 – Variação do pH do sólido em compostagem e da purga ao longo do ensaio de compostagem do bagaço de uva simples, a 40°C (esquerda) e 55°C (direita)**

Como se pode ver o valor do pH do sólido e da purga evoluíram de modo muito semelhante ao longo do tempo, apenas com uma ligeira diferença de valor entre si, sugerindo que o pH da purga é um bom indicador do pH da massa em compostagem.

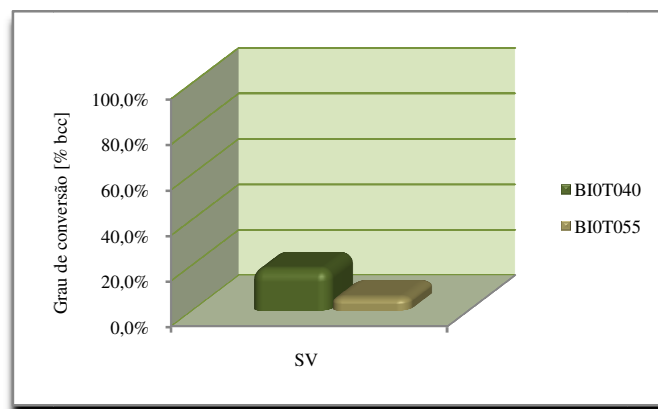
Os condensados da fase gasosa no final dos ensaios foram recolhidos e o seu volume total, bem como o valor de pH estão resumidos na Tabela 13.

**Tabela 13 - Valor de pH e volume dos condensados recolhidos nos ensaios de compostagem do bagaço de uva destilado simples, a 40° e 55°C**

	Condensados da fase gasosa	
	Volume [mL]	pH
BIOT040	25	6
BIOT055	55	4,5

Relativamente ao grau de conversão dos sólidos voláteis, calculado a partir das equações 5 e 6, pode constatar-se que no ensaio BIOT040 houve uma maior percentagem de degradação dos sólidos voláteis (ver Figura 12), sugerindo que esta temperatura é mais favorável à degradação da matéria orgânica biodegradável.

Contudo, é necessário lembrar que o tempo de reacção foi superior no ensaio a 40°C e que se verificou neste ensaio maior actividade biológica, através do volume de CO<sub>2</sub> produzido.



**Figura 12 - Grau de conversão dos sólidos voláteis, para o ensaio de compostagem do bagaço de uva destilado simples, a 40° e 55°C, para 588 e 404 horas, respectivamente**

## 6.3.2.2. Bagaço de Uva destilado e Resíduo de Aviário (BIIT040 e BIIT055)

Em qualquer um dos ensaios era possível observar que a textura heterogénea se mantinha, sendo ainda possível distinguir perfeitamente os diferentes constituintes do bagaço de uva e o resíduo de aviário, e que o cheiro a amoníaco desapareceu. Contudo, diferiam relativamente à cor, sendo que também no ensaio a 55°C se observavam microrganismos com cor branca e estava também mais seco.

Em relação à caracterização dos diferentes parâmetros de análise do produto final da compostagem do bagaço de uva inoculado com resíduo de aviário, os resultados são apresentados na Tabela 14.

**Tabela 14 - Caracterização do produto final da compostagem do bagaço de uva com resíduo de aviário, a 40 e 55°C**

Parâmetro	Ensaio	BIIT040	BIIT055
Tempo [h]		588	404
pH		8,40	8,06
Humidade [% m/m, btq]		48,56	52,20
Sólidos Voláteis, SV [% m/m, bs]		90,75	87,60
Cinzas [% m/m, bs]		9,25	12,40
Carbono Orgânico Total [% m/m, bs]		50,42	48,67

Nas Tabela 15 e Tabela 16 pode ver-se os valores do pH da massa sólida em compostagem e os valores de pH e volume da purga recolhida nas diferentes amostragens, respectivamente. Pode ver-se que, apesar de o pH da mistura inicial ser ácido, em ambos os ensaios o pH evoluiu para valores alcalinos, sendo de notar que a 40°C o pH final é mais elevado, mas o tempo de reacção foi também maior.

**Tabela 15 - Variação do pH da fase sólida ao longo do ensaio de compostagem do bagaço de uva destilado inoculado com aviário, a 40° e 55°C**

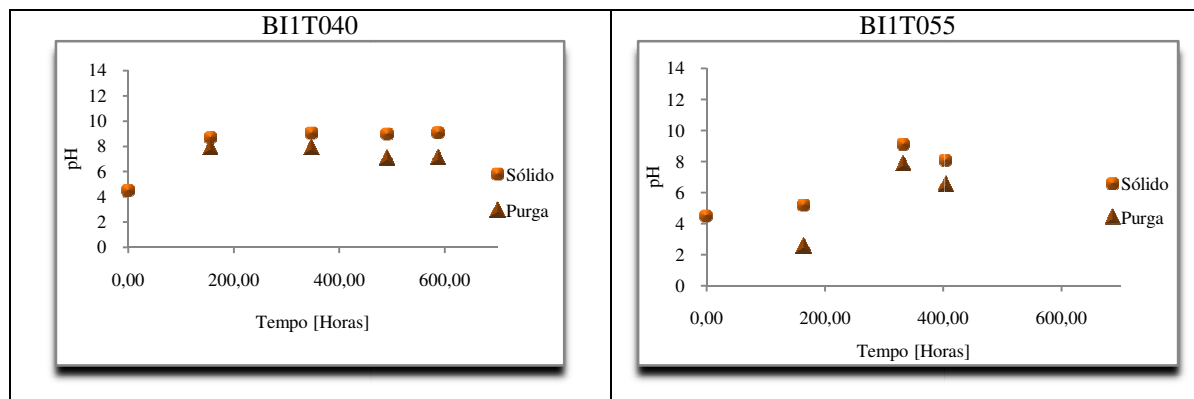
	BIIT040	BIIT055
Início	4,48	4,48
1ª amostragem	8,67	5,18
2ª amostragem	9,03	9,10
3ª amostragem	8,94	8,06
4ª amostragem	9,06	

**Tabela 16 - Valor do pH e volume das purgas recolhidas ao longo dos ensaios de compostagem do bagaço de uva destilado inoculado com resíduo de aviário, a 40° e 55°C**

	BIIT040		BIIT055	
	Volume [mL]	pH	Volume [mL]	pH
1ª amostragem	165,0	7,86	110,0	2,54
2ª amostragem	32,5	7,86	225,0	7,83
3ª amostragem	29,2	7,04	5,0	6,50 <sup>7</sup>
4ª amostragem	65,0	7,06		
Total	291,7		340,0	

<sup>7</sup> Valor medido com fita de pH devido ao facto de ser um volume muito pequeno de modo a permitir utilizar o eléctrodo.

Relativamente ao volume total das purgas recolhidas nos dois ensaios pode constatar-se que no ensaio que decorreu a temperaturas termófilas foi superior, apesar de ter decorrido num menor intervalo de tempo.



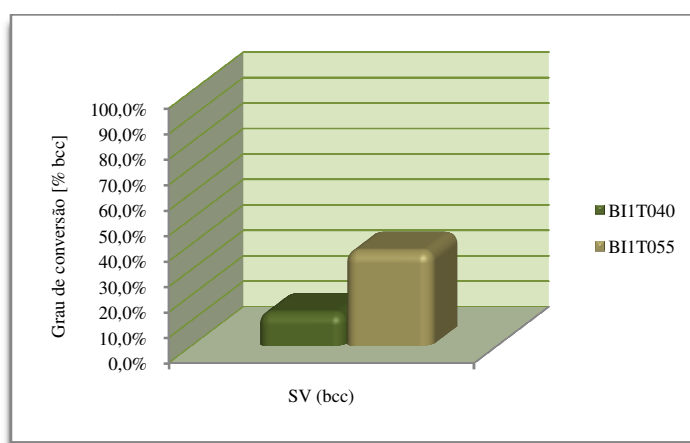
**Figura 13 - Variação do valor do pH do sólido em compostagem e da purga ao longo do ensaio de compostagem do bagaço de uva com resíduo de aviário, a 40°C (esquerda) e 55°C (direita)**

Como se pode ver também na Figura 13 o pH subiu desde valores ácidos da ordem dos 4 até valores alcalinos de 9,06 e 8,06 para o ensaio a 40°C e 55°C, respectivamente. No entanto a subida do pH para valores da gama neutra foi mais lenta para o ensaio a 55°C.

Novamente, na Figura 13, pode ver-se a variação dos valores de pH da massa sólida e da purga respectiva. A variação é semelhante, sendo que o valor da purga se mantém sempre ligeiramente abaixo do valor do pH da massa sólida. Por outro lado o pH medido no condensado da fase gasosa no final dos ensaios foi, em ambos, muito ácido (Tabela 17).

**Tabela 17 - Valor de pH e volume dos condensados recolhidos nos ensaios de compostagem do bagaço de uva destilado inoculado com resíduo de aviário, a 40° e 55°C**

	Condensado da fase gasosa	
	Volume [mL]	pH
BI1T040	60,0	2,00
BI1T055	45,0	2,00



**Figura 14 - Grau de conversão dos sólidos voláteis, para os ensaios de compostagem de bagaço de uva inoculado com resíduo de aviário, a 40° e 55°C, para 588 e 404 horas, respectivamente**

Apesar de o ensaio a que decorreu à temperatura de 55°C ter tido menor duração, a conversão em termos de sólidos voláteis foi superior nesse ensaio, como se pode ver na Figura 14.

### 6.3.2.3. Bagaço de Uva destilado e Casca de Laranja (BI2T040 e BI2T055)

Também nos ensaios de compostagem com a utilização da casca de laranja como inóculo o aspecto geral da massa compostada não se alterou muito relativamente ao aspecto inicial: massa consideravelmente heterogénea, ligeiramente mais escura e mais seca, com a diferença de no ensaio termófilo se poderem observar microrganismos de cor amarelada por toda a superfície. Relativamente ao cheiro, as alterações foram semelhantes às ocorridas nos ensaios já descrito, apresentando-se um aroma suave ligeiramente adocicado.

Os resultados da caracterização dos diferentes parâmetros nos ensaios mesófilo e termófilo estão resumidos na Tabela 18.

**Tabela 18 - Caracterização do produto final da compostagem do bagaço de uva destilado inoculado com casca de laranja, a 40° e 55°C**

<i>Parâmetro</i>	<i>Ensaio</i>	<i>BI2T040</i>	<i>BI2T055</i>
Tempo [h]		588	404
pH		8,40	3,79
Humidade [% m/m, btq]		51,22	61,50
Sólidos Voláteis, SV [% m/m, bs]		92,70	93,00
Cinzas [% m/m, bs]		7,30	7,00
Carbono Orgânico Total [% m/m, bs]		51,50	51,67

De modo igual ao realizado para os ensaios anteriormente referidos, também para estes dois ensaios importa referir que parâmetros como a humidade foram sendo mantidos dentro dos valores óptimos, dentro do possível, recorrendo à adição de água aquando da abertura dos reactores para amostragem. A variação do pH ao longo do tempo foi também monitorizada nas diferentes amostragens e os resultados estão na Tabela 19 e o mesmo foi feito para as purgas recolhidas, como se pode ver na Tabela 20.

**Tabela 19 - Variação do pH da fase sólida ao longo do ensaio de compostagem do bagaço de uva destilado inoculado com casca de laranja, a 40° e 55°C**

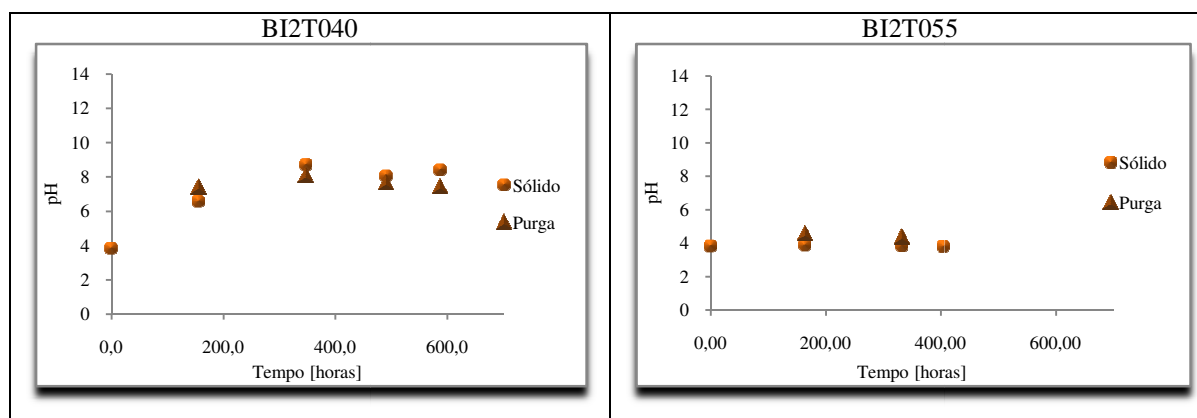
	<i>BI2T040</i>	<i>BI2T055</i>
Início	3,82	3,82
1ª amostragem	6,57	3,87
2ª amostragem	8,71	3,83
3ª amostragem	8,05	3,79
4ª amostragem	8,40	



**Tabela 20 - Valor do pH e volume das purgas recolhidas ao longo dos ensaios de compostagem do bagaço de uva destilado inoculado com casca de laranja, a 40° e 55°C**

	<i>BI2T040</i>		<i>BI2T055</i>	
	Volume [mL]	pH	Volume [mL]	pH
1ª amostragem	72,5	7,39	80,0	4,53
2ª amostragem	82,5	8,06	60,0	4,34
3ª amostragem	50,0	7,63	0,0	-
4ª amostragem	90,0	7,41		
Total	295,0		140,0	

Nos gráficos da Figura 15 estão representados os pH da fase sólida e das purgas respectivas e mais uma vez se constata que variam paralelamente, com diferenças mais ou menos constantes entre si.



**Figura 15 - Variação do valor do pH do sólido em compostagem e da purga ao longo do ensaio de compostagem do bagaço de uva inoculado com casca de laranja, a 40° e 55°C**

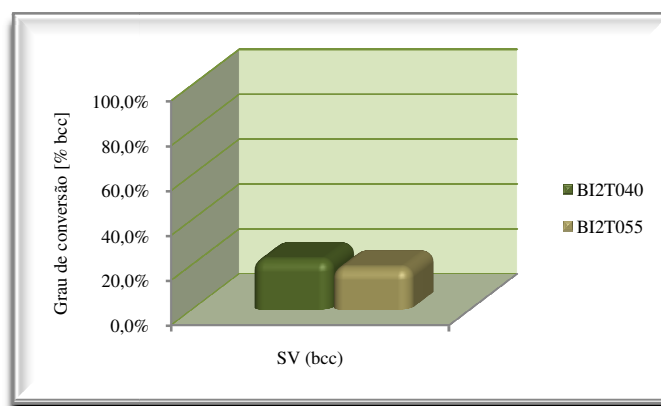
Também no caso do ensaio a 55°C se verifica que o pH não sai da gama ácida, enquanto que, no ensaio a 40°C logo na primeira amostragem o valor do pH era já 6,57, muito próximo do valor neutro.

É possível ver na Tabela 21 o valor de pH e o volume total dos condensados da fase gasosa recolhidos no final dos ensaios.

**Tabela 21 - Valor de pH e volume dos condensados recolhido nos ensaios de compostagem do bagaço de uva destilado e inoculado com casca de laranja, a 40°e 55°C**

	<i>Condensado da fase gasosa</i>	
	Volume [mL]	pH
BI2T040	64	6
BI2T055	30	5

Como se pode ver na Figura 16, o grau de conversão dos sólidos voláteis foi aproximadamente o mesmo nos dois ensaios, tendo sido ligeiramente maior no ensaio a 40°C.



**Figura 16 - Grau de conversão dos sólidos voláteis, para os ensaios de compostagem de bagaço de uva inoculado com casca de laranja, a 40° e 55°C, para 588 e 404 horas, respectivamente**

#### 6.3.2.4. Bagaço de Uva destilado com correcção calcária de acidez (BI0T140 e BI0T155)

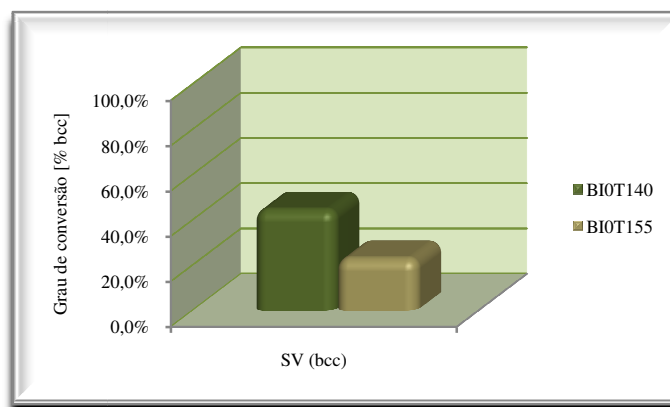
A caracterização dos vários parâmetros do produto da compostagem do bagaço de uva destilado com correcção calcária de acidez, para os ensaios mesófilo e termófilo é apresentada na Tabela 22.

**Tabela 22 - Caracterização do produto final da compostagem do bagaço de uva destilado com correcção calcária de acidez, a 40° e 55°C**

<i>Parâmetro</i>	<i>Ensaio</i>	<i>BI0T140</i>	<i>BI0T155</i>
Tempo [h]		588	404
pH		9,69	9,60
Humidade [% m/m, btq]		37,81	51,37
Sólidos Voláteis, SV [% m/m, bs]		81,06	85,61
Cinzas [% m/m, bs]		18,94	14,39
Carbono Orgânico Total [% m/m, bs]		45,03	47,56

Como se pode ver, existem algumas diferenças, nomeadamente no que se refere ao teor de humidade final, que se apresenta muito mais baixo no ensaio mesófilo,

O grau de conversão em termos de sólidos voláteis foi mais uma vez superior no ensaio realizado a 40°C, como se pode ver na Figura 17.



**Figura 17 - Grau de conversão dos sólidos voláteis, para o ensaio de compostagem do bagaço de uva destilado com correção calcária de acidez, a 40°C e 55°C, para 588 e 404 horas, respectivamente**

Relativamente ao valor do pH da fase sólida, de acordo com a Tabela 23, pode ver-se que o aumento do pH foi mais rápido na fase inicial no ensaio mesófilo do que no ensaio que decorreu a 55°C, invertendo-se a situação a partir da primeira amostragem e atingindo valores próximos na terceira amostragem.

**Tabela 23 - Variação do pH da fase sólida ao longo do ensaio de compostagem do bagaço de uva destilado com correção calcária de acidez, a 40°C e 55°C**

	BIOT140	BIOT155
Início	7,08	7,08
1ª amostragem	8,37	7,79
2ª amostragem	8,93	9,62
3ª amostragem	9,58	9,60
4ª amostragem	9,69	

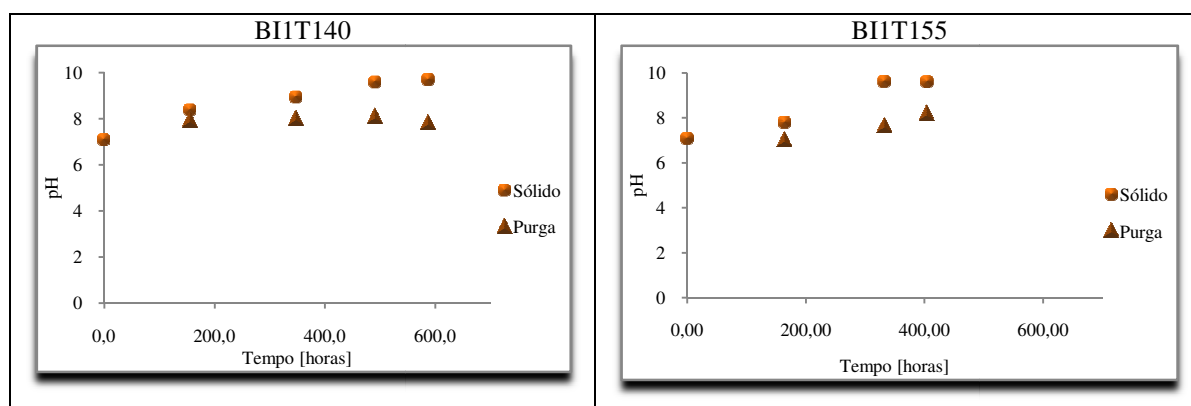
Comparando, mais uma vez, o pH da massa sólida e da purga originada durante a sua compostagem, verifica-se que apesar de sempre ligeiramente mais ácida o pH da purga evolui de modo mais ou menos semelhante ao do sólido, em ambos os ensaios, tendo-se neste caso afastado ligeiramente pouco depois da metade do ensaio, aproximadamente, como mostram os gráficos da

Figura 18.

De acordo com a Tabela 24 o volume total da purga foi superior no ensaio a 55°C do que no ensaio mesófilo, apesar de o primeiro ter tido uma duração inferior.

**Tabela 24 - Valor do pH e volume das purgas recolhidas ao longo dos ensaios de compostagem de bagaço de uva destilado com correção calcária de acidez, a 40°C e 55°C**

	BIOT140		BIOT155	
	Volume [mL]	pH	Volume [mL]	pH
1ª amostragem	67,5	7,91	14,0	7,00
2ª amostragem	50,0	7,99	97,0	7,63
3ª amostragem	19,5	8,08	155,0	8,18
4ª amostragem	40,0	7,80		
Total	177,0		266,0	



**Figura 18 - Variação do valor do pH da massa sólida em compostagem e da purga ao longo do ensaio de compostagem do bagaço de uva destilado, com correcção calcária de acidez, a 40° e 55°C**

Relativamente ao volume do condensado da fase gasosa este foi superior no ensaio realizado a 40°C. De referir ainda que o pH final dos condensados é consideravelmente mais baixo que o da massa sólida ou da purga.

**Tabela 25 - Valor de pH e volume dos condensados recolhidos no ensaio de compostagem do bagaço de uva destilado, com correcção calcária de acidez, a 40° e 55°C**

	Condensado da fase gasosa	
	Volume [mL]	pH
BI0T140	90,0	6,00
BI0T155	65,0	7,00

Perante todos estes resultados importa investigar porque é que nuns ensaios se verificou actividade biológica intensa e noutros ensaios tal não aconteceu. Até este momento, as diferenças operacionais experimentadas foram a adição de inóculo ou a correcção calcária de acidez e a temperatura à qual o ensaio decorreu. Verifica-se que os resultados não estão dependentes da adição de inóculo, uma vez que num dos ensaios com adição de casca de laranja não houve igualmente actividade biológica grande. Por outro lado, em ambos os ensaios com adição de resíduo de aviário houve notória actividade biológica. A única situação em que se verificou actividade microbiológica tanto no ensaio a 40°C como no ensaio a 55°C foi no caso da correcção calcária de acidez. Tal leva a colocar a hipótese de o factor determinante para a ocorrência de actividade biológica e consequente degradação da matéria orgânica ser o pH. Esta hipótese é reforçada pelo facto de no ensaio termófilo inoculado com resíduo de aviário ter ocorrido actividade biológica e ter sido o único ensaio termófilo em que o pH evolui naturalmente para valores neutros e alcalinos (ver Figura 19).

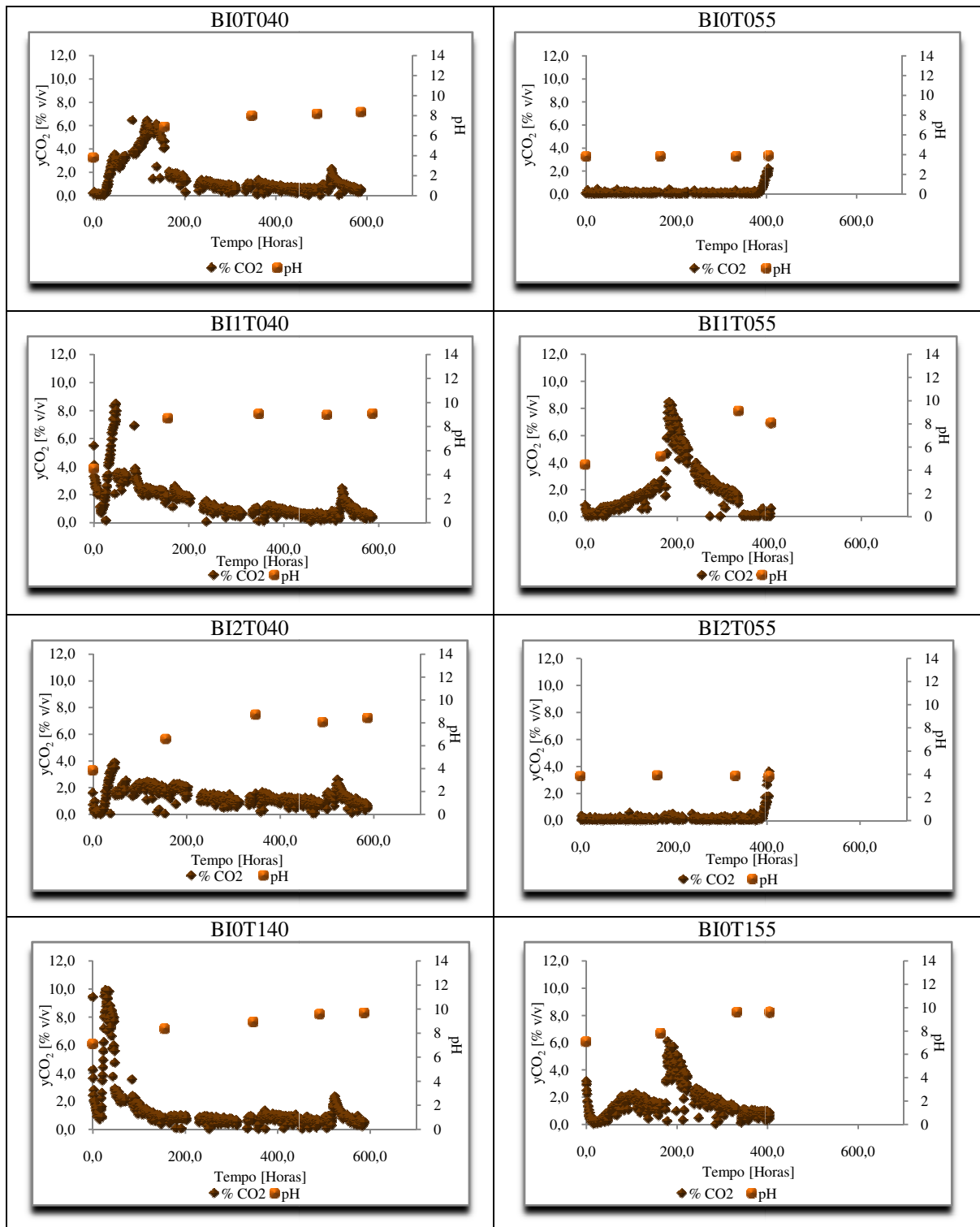


Figura 19 - Variação do teor de CO<sub>2</sub> e do pH da massa sólida em compostagem, nos ensaios da 1ª fase

## 6.4. 2ª FASE

Como já se referiu, a correcção calcária de acidez traz algumas desvantagens e, uma vez que o pH não levantou problemas nos ensaios mesófilos, decidiu-se construir uma segunda fase de estudos de modo a confirmar se o controlo do pH determinava então a actividade biológica a 55°C. Para tal realizaram-se 4 ensaios, utilizando exactamente as mesmas condições dos ensaios anteriores, modificando apenas o factor temperatura. Assim, um reactor continha apenas bagaço de uva destilado, outro tinha bagaço de uva destilado inoculado com resíduo de aviário, outro inoculado com casca de laranja e o último com  $\text{CaCO}_3$  para correcção calcária da acidez. A temperatura do ensaio inicial foi 40°C, na gama mesófila portanto, passando para 55°C quando o pH atingisse a gama neutra.

Os resultados obtidos podem ser observados a seguir.

### 6.4.1. Teor de $\text{CO}_2$ ao longo dos ensaios

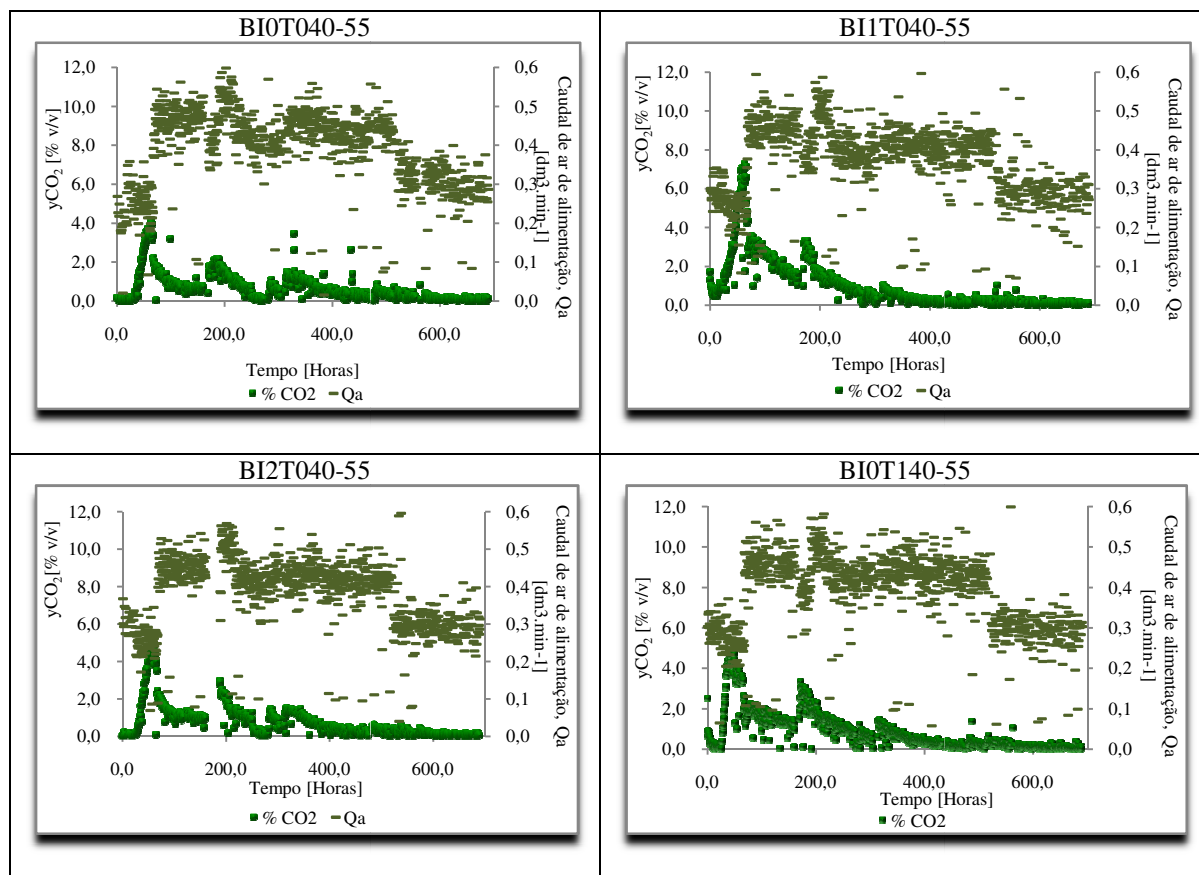
Tal como nos ensaios da primeira fase do estudo, também nestes se monitorizou o teor de  $\text{CO}_2$  no gás de exaustão. O caudal de ar de alimentação inicial foi cerca de  $0,25 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  em todos os reactores, tendo sido aumentado para cerca de  $0,45 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  quando o teor de  $\text{CO}_2$  aumentou e voltando-se a diminuir quando este último diminuiu, como se pode ver nos gráficos da Figura 20.

Assim, no ensaio com bagaço de uva destilado simples (BI0T040-55) o teor de  $\text{CO}_2$  máximo foi atingido ao fim de aproximadamente dois dias e meio e igualou o valor de 4,039% (v/v). Já o ensaio de bagaço de uva inoculado com resíduo de aviário (BI1T040-55), também por volta de metade do segundo dia, apresentou um máximo superior e igual a 7,273% (v/v). Para o ensaio com bagaço de uva inoculado com casca de laranja (BI2T040-55) o pico foi atingido apenas três dias e meio depois do início do ensaio e com correcção calcária de acidez (BI0T140-55) o pico de  $\text{CO}_2$  foi atingido aproximadamente ao fim dos mesmos dois dias e meio e foram, respectivamente, 4,988 e 4,770% (v/v).

Os outros picos observados em todos os ensaios correspondem aos momentos de amostragem da fase sólida e correspondente acerto de parâmetros com a humidade e revolvimento.

Aproximadamente após as 400 horas de ensaio em todos os reactores observa-se a diminuição do teor de  $\text{CO}_2$  no gás de exaustão, o que significará o esgotamento da matéria orgânica facilmente biodegradável.

Momentos sem leitura de caudal de ar ou do teor de  $\text{CO}_2$  correspondem a situações de erros de leitura do equipamento ou aos referidos momentos de paragem para amostragem da fase sólida.



**Figura 20 - Variação do teor de CO<sub>2</sub> no gás de exaustão e caudal de ar de alimentação nos diferentes reactores**

Como se pode verificar nos gráficos da Figura 21, o volume de CO<sub>2</sub> acumulado ao longo do processo de compostagem foi maior no ensaio de compostagem do bagaço de uva destilado inoculado com resíduo de aviário (BI1T040-55), onde se verificou uma acumulação de 253,56 dm<sup>3</sup> de CO<sub>2</sub>. Aquele em que se verificou um volume menor acumulado de CO<sub>2</sub> foi naquele em que se utilizou o substrato simples (BI0T040-55), apenas 185,85 dm<sup>3</sup>.

Em todos eles se observa uma primeira fase de adaptação dos microrganismos, na qual a produção de CO<sub>2</sub> é muito reduzida, tal como se tinha constatado nos gráficos da Figura 20 e por isso o volume acumulado é muito próximo de 0 dm<sup>3</sup>. Cerca de 10 dias depois do início do ensaio houve um problema com os banhos termostáticos de água, pelo que se verificou uma descida da temperatura nos reactores com bagaço de uva simples e com o substrato inoculado com casca de laranja, e isso explicará o patamar no volume de CO<sub>2</sub>, como se pode observar na Figura 21.

Apesar de no final do ensaio se ter baixado novamente a temperatura para os 40°C tal não veio alterar o estado do sistema, ou seja, o diferencial de CO<sub>2</sub> era já próxima de 0 dm<sup>3</sup>, e assim se manteve, o que corresponde à linha aproximadamente horizontal na parte final de cada um dos gráficos.

Outro aspecto a realçar é o facto de, além de se ter obtido um volume acumulado superior no ensaio com resíduo de aviário como inóculo, também se verificou que essa acumulação se deu de forma mais rápida nesse ensaio do que nos outros, como mostra o

declive mais acentuado da curva, durante o que se considera ser a fase de maior actividade biológica.

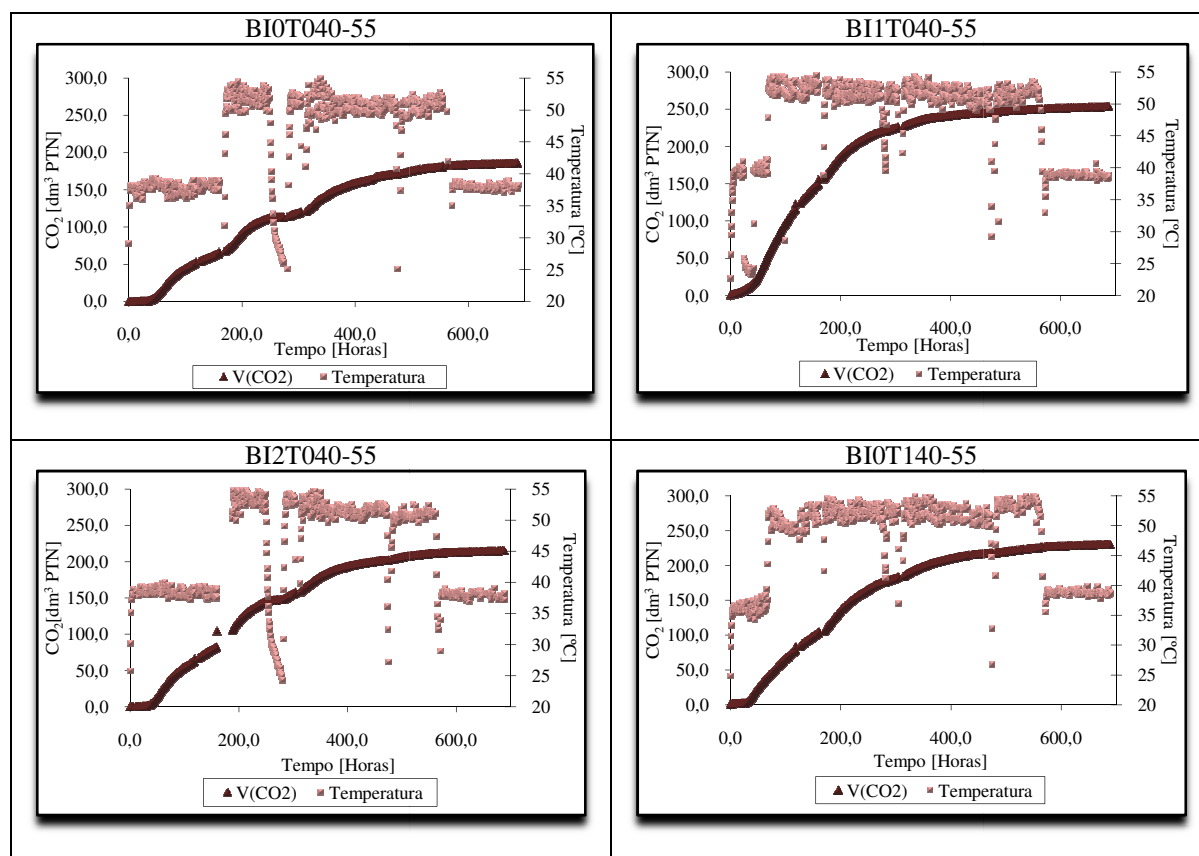


Figura 21 - Volume de CO<sub>2</sub> acumulado e da temperatura da massa em compostagem, em função do tempo de compostagem, para os diferentes reactores

#### 6.4.2. Caracterização do material compostado e grau de conversão

O aspecto geral de todos os produtos de compostagem era semelhante e apresentavam-se heterogéneos, com uma estrutura solta, cor castanha escura e com aroma adocicado, como aconteceu com os ensaios da primeira fase do estudo. Enquanto que no ensaio com resíduo de aviário era ainda possível distinguir algum deste resíduo, no caso da utilização da casca de laranja tal já não era possível. O produto da compostagem do subproduto com correcção calcária de acidez apresentava uma cor ligeiramente mais clara, devido ao CaCO<sub>3</sub>.

Os resultados da caracterização dos diferentes parâmetros nos quatro produtos de compostagem são apresentados na Tabela 26.

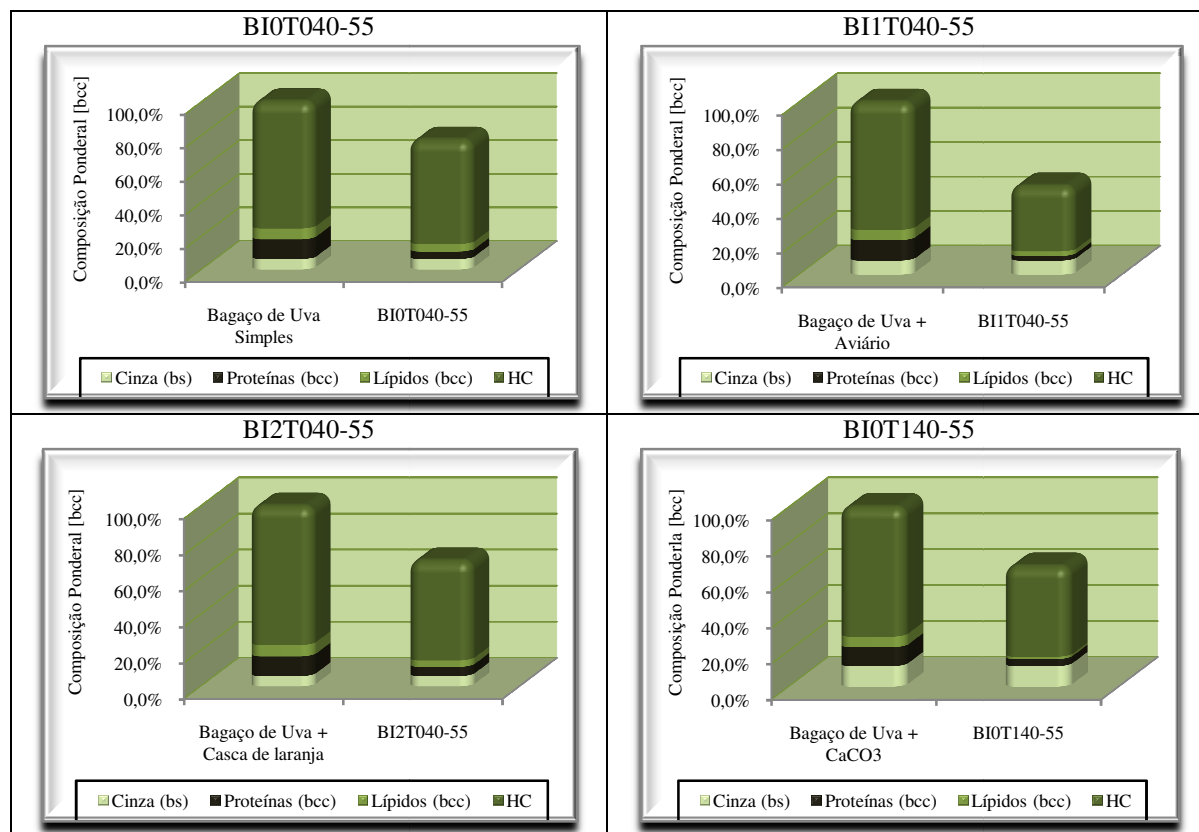


Tabela 26 - Caracterização dos produtos finais da compostagem dos diferentes compostores

Parâmetro	Ensaio	BI0T040-55	BI1T040-55	BI2T040-55	BI0T140-55
Tempo [h]		690	690	690	690
Massa [g, btq]		407,90	498,80	380,30	498,00
pH		8,52	9,27	8,54	9,99
Humidade [% m/m, btq]		34,61	43,12	32,31	43,12
Sólidos Voláteis, SV [% m/m, bs]		92,04	84,11	91,72	84,25
Cinzas [% m/m, bs]		7,96	15,89	8,28	15,75
Cinzas [g, bs]		21,23	45,08	21,31	44,61
Lípidos [% m/m, bs]		5,15	5,11	5,19	0,93
Hidratos de carbono [% m/m, bs]		81,05	73,64	79,16	77,89
Fibras [% m/m, bs]		78,80	68,12	-	-
Hemicelulose [% m/m, bs]		10,90	12,16	-	-
Celulose [% m/m, bs]		5,26	7,05	-	-
Lenhina [% m/m, bs]		62,64	25,09	-	-
Azoto Kjeldhal [% m/m, bs]		1,03	0,97	1,28	0,94
Azoto Amoniacal [% m/m, bs]		0,07	0,09	0,07	0,05
Proteínas [% m/m, bs]		5,84	5,36	7,37	5,43
Hidratos de carbono não fibra [% m/m, bs]		2,25	5,52	-	-
Carbono Orgânico Total [% m/m, bs]		51,13	46,73	50,96	46,81
Razão C:N		49,64	48,17	39,81	49,79
Composição Elementar [% m/m, bssc]	C	45,32	45,47	45,13	43,94
	H	6,55	6,58	6,56	6,27
	O	46,85	46,67	46,71	48,50
	N	1,18	1,19	1,50	1,20

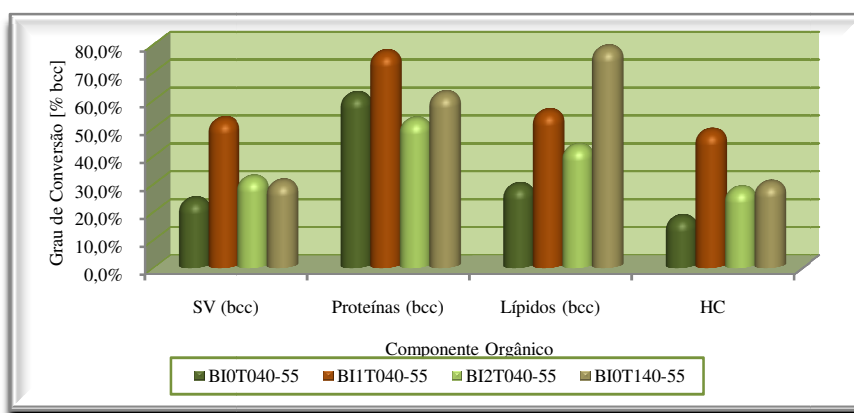
Com excepção do produto de compostagem do substrato com correcção de acidez onde a fracção lípidica é muito menor, nos outros ensaios obtiveram-se resultados mais ou menos semelhantes. O mesmo acontece para as proteínas que apresentam uma fracção maior no produto da compostagem com o inóculo casca de laranja, relativamente a qualquer dos outros três.

Como se pode observar nos gráficos da Figura 22, a maior diferença entre o substrato inicial e o produto final da compostagem, em termos de composição ponderal, regista-se para o ensaio com o bagaço de uva destilado inoculado com resíduo de aviário, apresentando uma grande redução em qualquer uma das fracções. No entanto, em todos eles é possível ver-se que se mantém a maior fracção de hidratos de carbono.



**Figura 22 - Composições ponderais iniciais e finais nos diferentes compostores**

Na Figura 23 pode ver-se uma representação gráfica do grau de conversão de cada um dos componentes orgânicos nos diferentes compostores, calculados utilizando as equações 5 e 7. Com excepção da fracção lipídica o grau de conversão foi sempre superior para o ensaio de compostagem do substrato inoculado com resíduo de aviário, como era de esperar a partir do gráfico da composição ponderal (Figura 22). Do mesmo modo, para o ensaio de compostagem do bagaço de uva destilado simples o grau de conversão de todos os componentes foi o menor, excepto no caso das proteínas, para as quais o menor grau de conversão observado foi no ensaio com casca de laranja como inóculo.



**Figura 23 - Graus de conversão dos diferentes componentes, para cada um dos compostores, para 690 horas de reacção**

Tendo em vista uma das principais finalidades deste ensaio, que era o efeito do pH na compostagem deste substrato, este parâmetro foi medido quase diariamente de modo a determinar o momento em que o valor do pH atingia valores da gama neutra para, nesse momento aumentar a temperatura do ensaio de 40°C para 55°C. Daí para a frente a caracterização do pH foi igual à de qualquer um dos outros parâmetros e conforme feita nos ensaios anteriores, em termos de frequência. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 27.

**Tabela 27 - Valores de pH da massa sólida, ao longo do ensaio em cada compostor**

	<i>BI0T040-55</i>	<i>BI1T040-55</i>	<i>BI2T040-55</i>	<i>BI0T140-55</i>
Início	3,79	4,48	3,82	7,08
1ª amostragem	3,73	4,69	3,81	7,62
2ª amostragem	4,43	7,70	4,23	7,87
3ª amostragem	5,22	7,28	5,68	8,55
4ª amostragem	6,67	8,89	9,07	9,88
5ª amostragem	8,41	8,75	9,42	9,95
6ª amostragem	8,63	9,04	9,34	10,06
7ª amostragem	8,36	8,54	9,17	9,99
8ª amostragem	8,52		9,27	

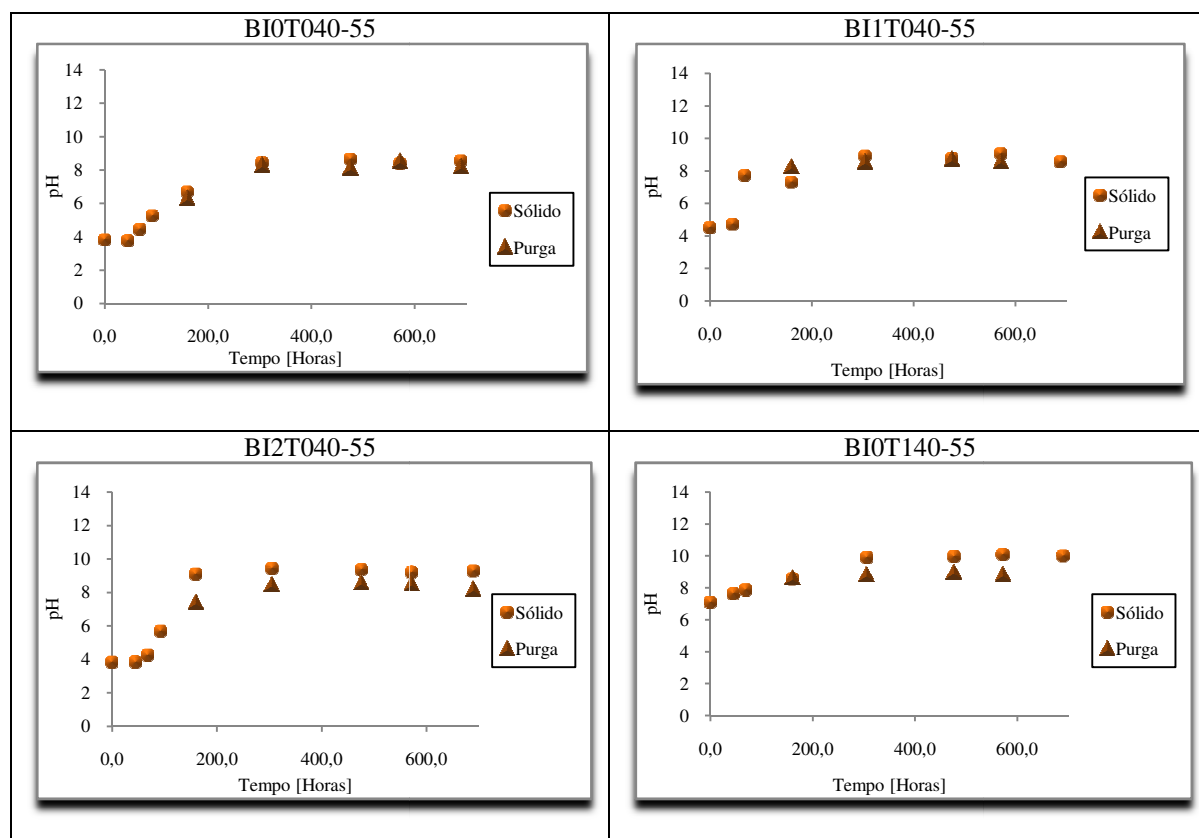
Do mesmo modo que o realizado nos ensaios anteriores, também o pH e o volume das purgas foram determinados e os resultados estão resumidos na Tabela 28.

Como se pode verificar, o maior volume de purga obtido corresponde também ao ensaio com o substrato inoculado com resíduo de aviário e a de menor volume à do substrato simples, apresentado os outros ensaios valores intermédios.

**Tabela 28 - Valor do pH e volume das purgas recolhidas ao longo do ensaio de compostagem em cada um dos compostores**

	<i>BI0T040-55</i>		<i>BI1T040-55</i>		<i>BI2T040-55</i>		<i>BI0T140-55</i>	
	Volume [mL]	pH	Volume [mL]	pH	Volume [mL]	pH	Volume [mL]	pH
1ª amostragem	34,3	6,28	210,0	8,22	47,7	7,38	112,5	8,59
2ª amostragem	105,0	8,26	145,0	8,52	155,0	8,44	130,0	8,79
3ª amostragem	120,0	8,09	75,0	8,69	150,0	8,55	85,0	8,95
4ª amostragem	50,0	8,49	35,0	8,55	50,0	8,49	30,0	8,81
5ª amostragem	16,8	8,18			16,8	8,18		
Total	326,1		465,0		419,5		357,5	

Representando no mesmo gráfico os valores de pH da massa sólida e da purga obtêm-se as representações gráficas da Figura 24.



**Figura 24 - Variação do valor do pH da massa sólida em compostagem e da purga ao longo do ensaio de compostagem em cada um dos compostores**

A evolução do pH na fase sólida desde o valor inicial ácido, nos reactores com bagaço de uva destilado simples ou com qualquer um dos inóculos, para valores neutros ou alcalinos é rápida e ocorreu no máximo em quatro dias, operando a 40°C.

Foi ainda possível observar uma pequena diminuição do valor do pH em dois dos reactores (BI0T040-55 e BI2T040-55), o que representará a fase hidrolítica de produção de ácidos. Mesmo naqueles compostores em que tal não foi observado, a proximidade entre os valores de pH do primeiro e do segundo dia sugere que possa ter ocorrido igualmente uma diminuição do pH e que quando a amostragem foi feita se estaria já na fase seguinte.

Também neste terceiro ensaio se verifica que as evoluções do valor de pH do sólido e da purga são semelhantes, sugerindo mais uma vez que é possível acompanhar a variação do pH na massa sólida através da monitorização do pH da purga, desde que seja tido em consideração que o valor do pH da purga é sempre ligeiramente inferior ao do sólido.

Os valores do pH e do volume do condensado da fase gasosa são apresentados na Tabela 29.

**Tabela 29 - Valor do pH e volume dos condensados recolhido em cada um dos reactores**

	Condensado da fase gasosa	
	Volume [mL]	pH
BI0T040-55	115	7,12
BI1T040-55	150	8,08
BI2T040-55	120	7,23
BI0T140-55	135	7,91

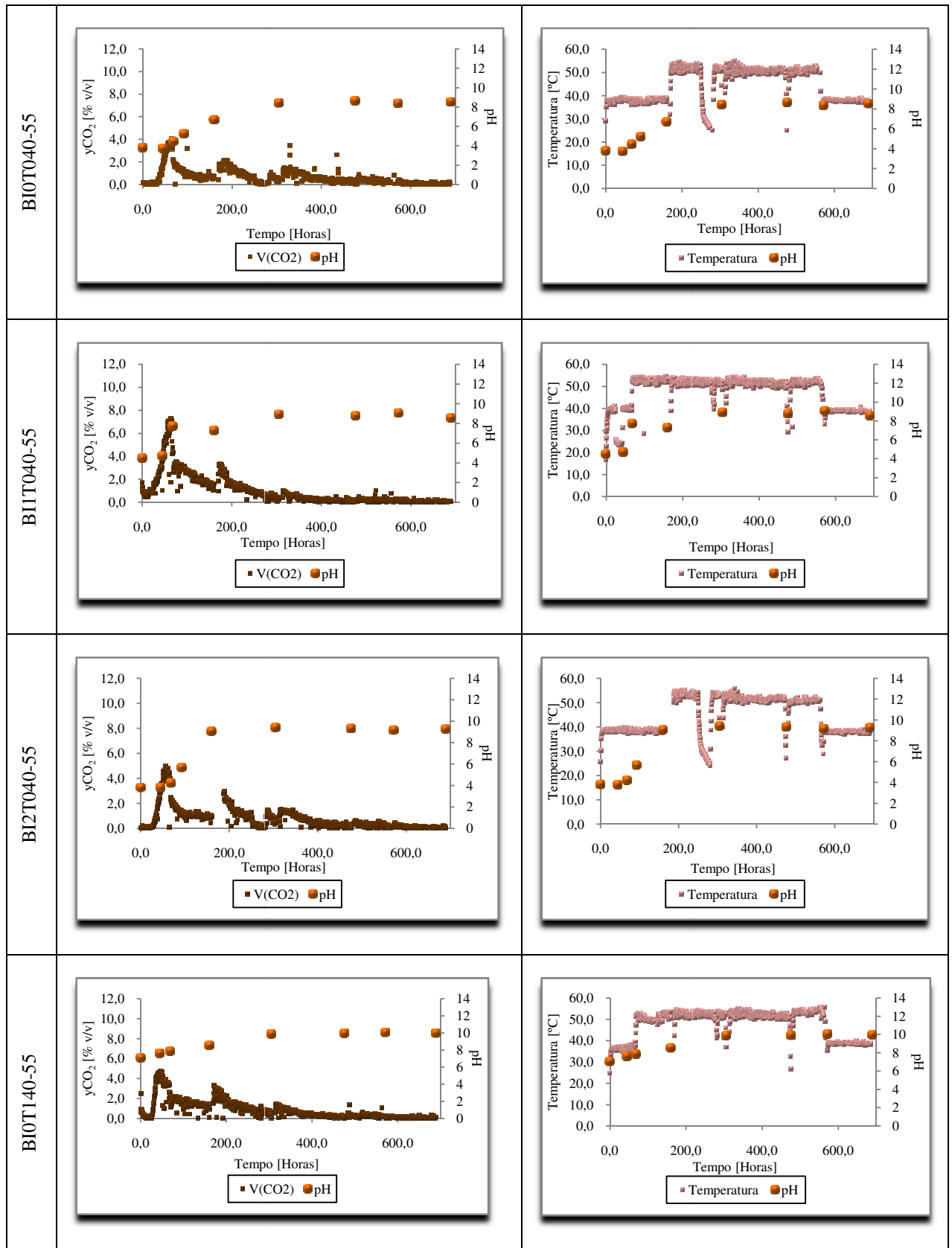


Figura 25 - Variação do teor de CO<sub>2</sub> e pH (esquerda) e da temperatura e do pH (direita) da massa sólida para os compostores no ensaio da 2ª fase

Como se pode ver nos gráficos da Figura 25, a temperatura dos compostores foi aumentada de 40° para 55°C depois de se ter atingido valores de pH neutros ou alcalinos. Assim, em todas as condições ensaiadas conseguiu-se a degradação da matéria orgânica biodegradável.

### 6.5. 3ª FASE

Perante os resultados obtidos nos ensaios anteriores, verifica-se que o resíduo de aviário apresenta bons resultados ao ser utilizado como inóculo, tendo ainda a vantagem de ser um resíduo de fácil acesso nas zonas onde o subproduto da destilação do bagaço de uva é produzido. Deste modo, optou-se por realizar um último ensaio com o objectivo de determinar qual a melhor razão bagaço de uva: aviário, relativamente à degradação orgânica.

Os mesmos parâmetros dos ensaios anteriores foram determinados e os resultados obtidos são apresentados nos pontos seguintes.

#### 6.5.1. Teor de CO<sub>2</sub> ao longo do processo

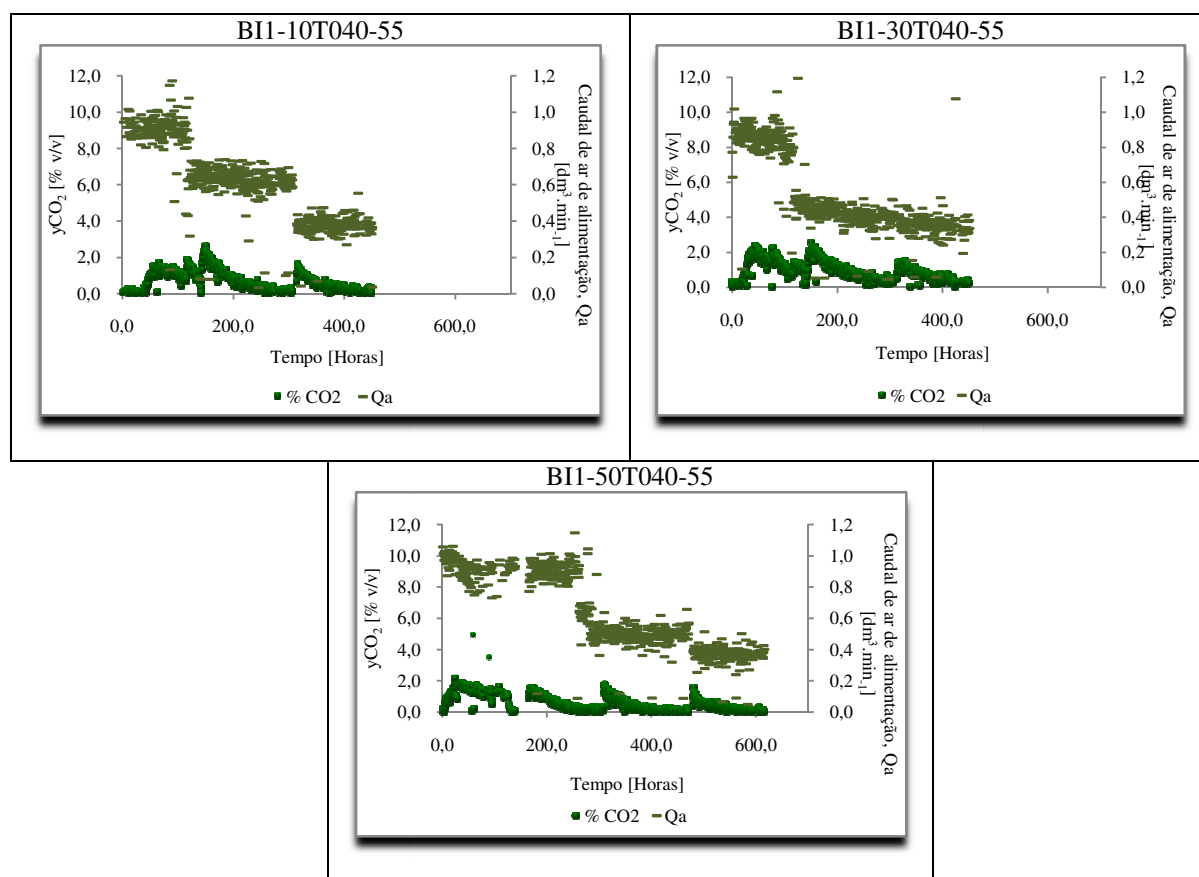


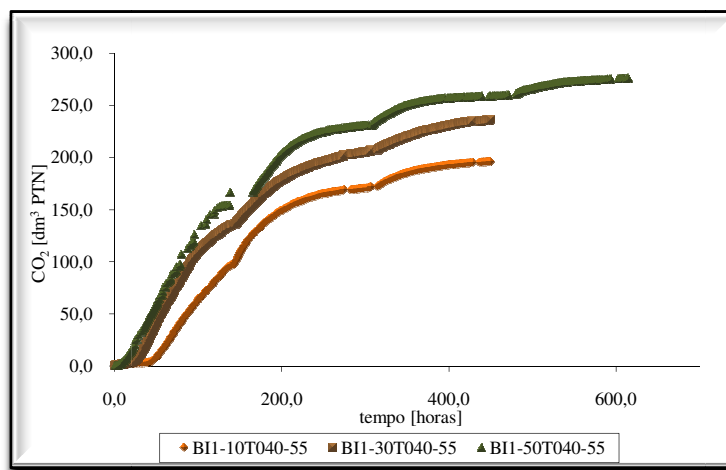
Figura 26 - Variação do teor do CO<sub>2</sub> no gás de exaustão e caudal de ar de alimentação nos compostores

O caudal de ar de alimentação inicial em todos os compostores foi aproximadamente igual a 0,9 dm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>. No compostor com 10% de inóculo (BI1-10T040-55) após uma fase inicial sem produção de CO<sub>2</sub> significativa, observou-se um aumento do

teor de CO<sub>2</sub> até valores de 1,691% ao fim de quase 3 dias de reacção. A partir deste momento o teor de CO<sub>2</sub> começou a diminuir, tendo voltado a aumentar para 1,830% após a diminuição do caudal de alimentação para 0,6 dm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>. O remeximento e reposição da humidade efectuados aquando da amostragem da fase sólida conduziram a um máximo do teor de CO<sub>2</sub> atingido após 151 horas de reacção com o valor de 2,622%. O terceiro pico de CO<sub>2</sub> observado resulta da reposição das condições óptimas de humidade e oxigenação no momento da amostragem e da diminuição do caudal de ar de alimentação para 0,4 dm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>. Posteriormente o teor de CO<sub>2</sub> diminui até valores próximos de 0%, ou seja, terá ocorrido o esgotamento da matéria orgânica facilmente degradável.

Já no ensaio com 30% de resíduo de aviário (BI1-30T040-55), o máximo de CO<sub>2</sub> de 2,369 % foi atingido 44,5 horas depois do início da reacção. 130 horas depois de ter começado a diminuir o teor de CO<sub>2</sub> o caudal de ar foi diminuído observando-se um ligeiro aumento do teor de CO<sub>2</sub>. Contudo, o máximo de CO<sub>2</sub> atingido foi de 2,527 % e após um período de amostragem. Após todos os períodos de amostragem é observável a ocorrência de picos no teor de CO<sub>2</sub>, em todos os compostores.

Para o ensaio com 50% de inóculo (BI1-50T040-55), o teor máximo de CO<sub>2</sub> foi de 2,155%.



**Figura 27 - Volume de CO<sub>2</sub> acumulado ao longo do tempo nos três compostores**

Como se pode observar na Figura 27, o volume acumulado de CO<sub>2</sub> foi superior para o ensaio com 50% de inóculo, mesmo considerando apenas o tempo de reacção igual ao dos outros dois ensaios, seguindo-se o ensaio com 30% e finalmente o ensaio com 10% de resíduo de aviário. De realçar que também aqui é possível observar que após os períodos de amostragem há um aumento do volume de CO<sub>2</sub>.

### 6.5.2. Caracterização do material compostado e conversão

Na Tabela 30 pode ver-se a caracterização dos produtos de compostagem do substrato inoculado com as diferentes percentagens de resíduo de aviário. É importante para a análise dos resultados notar que o tempo de reacção do ensaio com 50% de resíduo de aviário foi superior.

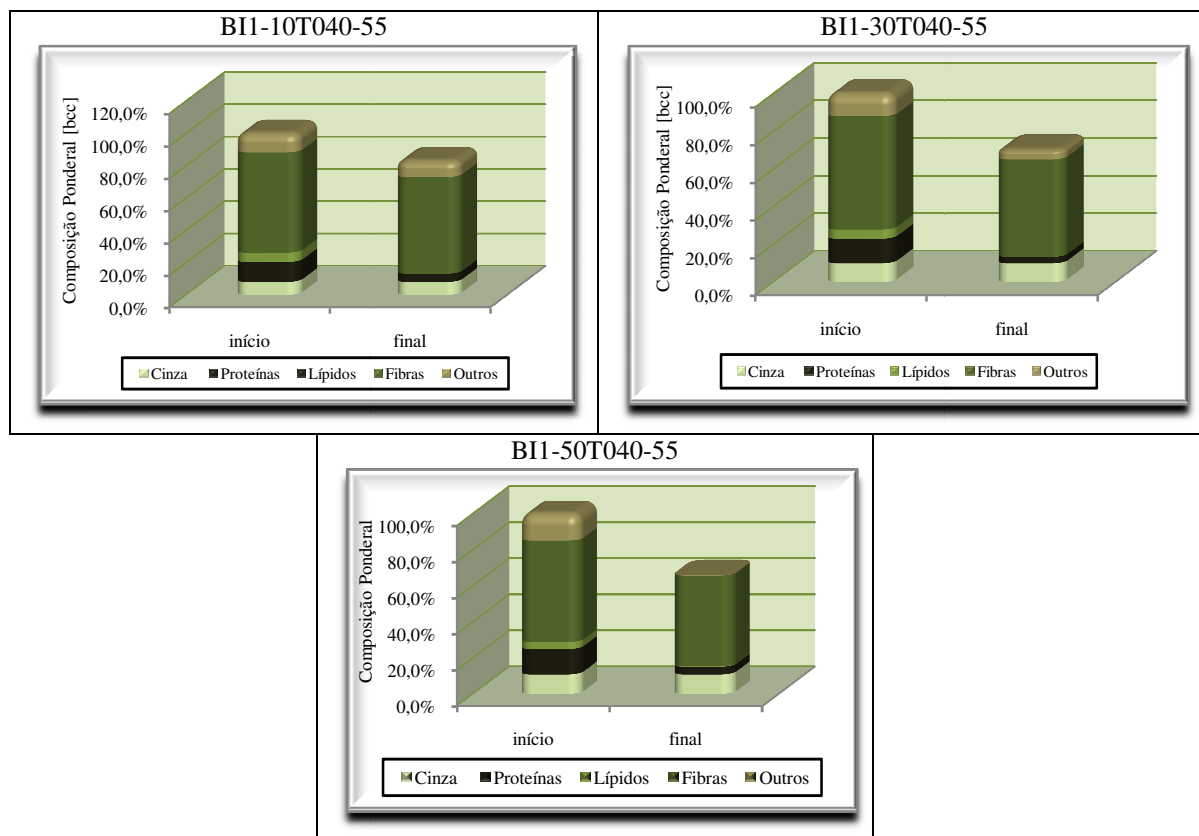
**Tabela 30 - Caracterização dos produtos finais de compostagem do bagaço de uva com 10%, 30% e 50% de resíduo de aviário**

<i>Parâmetro</i>	<i>Ensaio</i>	<i>B11-10T040-55</i>	<i>B11-30T040-55</i>	<i>B11-50T040-55</i>
Tempo [h]		450	450	616
Massa [g, btq]		610,64	668,98	559,24
pH		8,82	9,51	9,68
Humidade [% m/m, btq]		42,43	42,62	41,89
Sólidos Voláteis, SV [% m/m, bs]		90,33	85,98	83,55
Cinzas [% m/m, bs]		9,67	14,02	16,45
Cinzas [g, bs]		33,99	53,82	53,46
Lípidos [% m/m, bs]		0,60	0,10	0,47
Fibras [% m/m, bs]		77,28	73,41	71,34
Hemicelulose [% m/m, bs]		13,20	10,15	9,86
Celulose [% m/m, bs]		16,10	4,90	4,76
Lenhina [% m/m, bs]		47,98	58,36	56,71
Azoto Kjeldhal [% m/m, bs]		1,07	0,90	1,15
Azoto Amoniacal [% m/m, bs]		0,09	0,10	0,09
Proteínas [% m/m, bs]		5,92	4,88	6,43
Hidratos de carbono não fibra [% m/m, bs]		6,53	7,59	5,31
Carbono Orgânico Total [% m/m, bs]		50,18	47,77	46,42
Razão C:N		46,90	53,08	40,37
Composição Elementar [% m/m, bssc]	C	43,79	43,74	43,62
	H	6,24	6,20	6,24
	O	48,65	48,92	48,62
	N	1,22	1,06	1,44

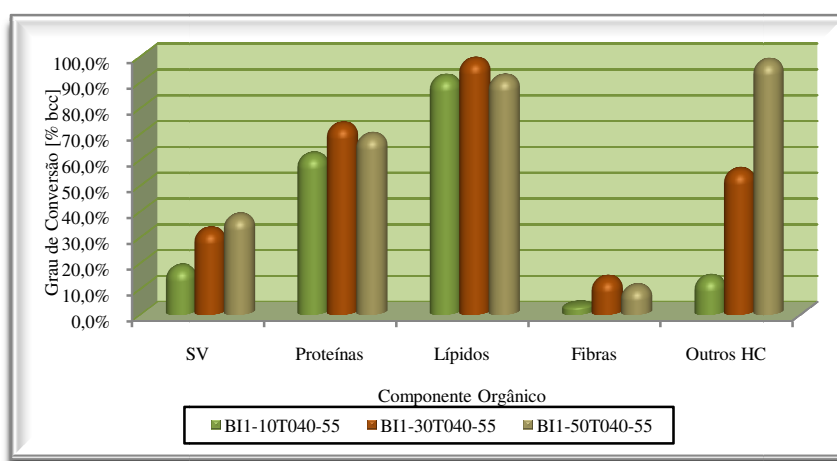
Como se pode observar na Figura 28 qualquer um dos produtos de compostagem continua a apresentar na sua composição uma elevada fracção de hidratos de carbono, sobretudo fibras. É igualmente possível constatar que a maior redução da totalidade da fracção orgânica ocorreu no ensaio com 50% de resíduo de aviário, depois para o substrato com 30% de inóculo e finalmente para a mistura com apenas 10% de resíduo de aviário.

Os mesmos resultados podem ser observados na Figura 29 onde se vê que a conversão de sólidos voláteis foi ligeiramente superior para o ensaio com 50% de inóculo, o que terá ficado a dever-se sobretudo ao elevado grau de conversão de hidratos de carbono não fibra. Já as fibras, as proteínas e os lípidos apresentaram maior degradação no ensaio com 30% de inóculo.





**Figura 28 - Composições ponderais dos substratos iniciais e dos produtos finais da compostagem, para os três compostores**



**Figura 29 - Grau de conversão dos diferentes componentes orgânicos para os ensaios de compostagem do bagaço de uva inoculado com 10% e 30% (450 horas) e 50% (616 horas) de resíduo de aviário**

A Tabela 31 resume a variação do pH da fase sólida para os diferentes compostores. É de notar que o pH inicial em cada um era diferente, mas ainda assim todos os ensaios foram iniciados à temperatura de 40°C até que pelo menos o valor de pH igual a 6,5 fosse atingido.

**Tabela 31 - Variação do pH da fase sólida ao longo do ensaio para o bagaço de uva inoculado com 10%, 30% e 50% de resíduo de aviário**

	<i>BII-10T040-55</i>	<i>BII-30T040-55</i>	<i>BII-50T040-55</i>
Início	4,05	5,21	6,17
1ª amostragem	4,92	5,01	6,83
2ª amostragem	8,65	8,72	9,37
3ª amostragem	8,90	9,03	9,52
4ª amostragem	8,91	9,36	9,64
5ª amostragem	8,82	9,51	9,68

Os valores do pH bem com o volume parcial e total das purgas recolhidas nos ensaios de compostagem do bagaço de uva destilado e inoculado com 10%, 30% e 50% de resíduo de aviário podem ser lidos na Tabela 32. Como se pode ver o ensaio com maior valor de volume de purga foi o ensaio com 50% de aviário.

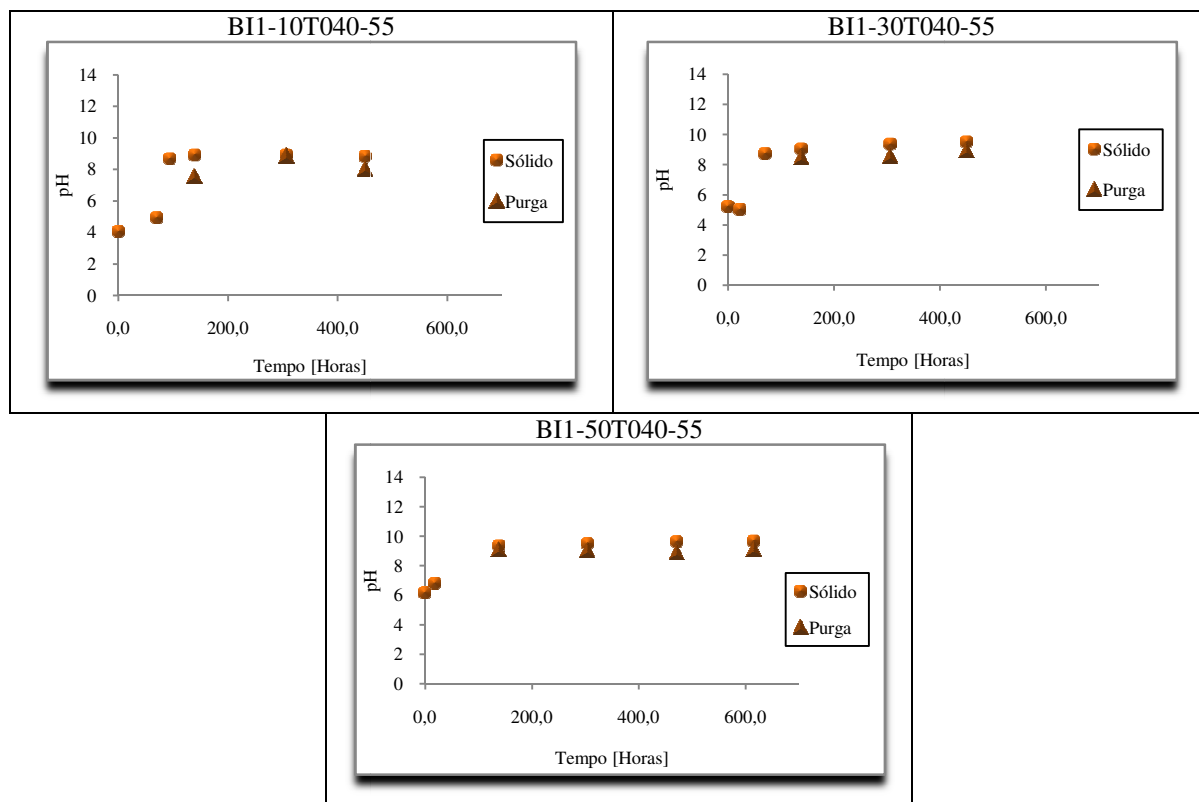
**Tabela 32 - Valor do pH e volume das purgas recolhidas ao longo dos ensaios de compostagem do bagaço de uva inoculado com 10%, 30% e 50% de resíduo de aviário**

	<i>BII-10T040-55</i>		<i>BII-30T040-55</i>		<i>BII-50T040-55</i>	
	Volume [mL]	pH	Volume [mL]	pH	Volume [mL]	pH
1ª amostragem	79,0	7,53	124,0	8,43	197,6	9,05
2ª amostragem	65,0	8,82	67,0	8,52	87,0	9,00
3ª amostragem	8,2	8,00 <sup>8</sup>	35,0	8,89	42,0	8,86
4ª amostragem					23,0	9,07
Total	152,2		226,0		349,0	

Comparando os valores do pH da fase sólida com os valores de pH das purgas pode ver-se, como mostra o gráfico da Figura 30, que também aqui variam de forma igual, surgindo novamente os valores de pH da purga ligeiramente mais baixos que os da fase sólida.

Relativamente ao aumento do pH para valores próximos de neutro, que condicionaram a temperatura do ensaio da forma atrás descrita, foi naturalmente mais rápida no ensaio com 50% de inóculo até porque o pH inicial era já mais elevado. No entanto, é de referir que no ensaio com 30% de inóculo se terá conseguido mostrar a fase de hidrólise ácida, pelo que se observa uma ligeira diminuição do pH do primeiro para o segundo dia.

<sup>8</sup> Valor de pH determinado com fita de pH devido ao facto de o volume ser muito pequeno para se utilizar o eléctrodo de pH.



**Figura 30 - Variação do valor do pH da massa sólida em compostagem e da purga ao longo do ensaio de compostagem do bagaço de uva inoculado com 10%, 30% e 50% de resíduo de aviário**

O pH e o volume dos condensados da fase gasosa recolhidos são apresentados na Tabela 33.

**Tabela 33 - Valor do pH e volume dos condensados recolhidos nos ensaios de compostagem do bagaço de uva inoculado com 10%, 30% e 50% de resíduo de aviário**

	<i>Condensado da fase gasosa</i>	
	Volume [mL]	pH
BI1-10T040-55	63	8,43
BI1-30T040-55	70	8,81
BI1-50T040-55	68	9,12

## 6.6. DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES ESTEQUIOMÉTRICOS DAS REACÇÕES

Através do conhecimento das fórmulas químicas dos diferentes constituintes da matéria orgânica, lípidos ( $C_{16}H_{32}O_2$ ), proteínas ( $C_2H_5O_2N$ ) e hidratos de carbono ( $C_6H_{10}O_5$ ), foi possível estimar as composições elementares dos substratos e dos produtos finais da sua compostagem, já apresentados. A partir daí é possível estimar-se a fórmula empírica da matéria orgânica constituinte dos substratos e seus produtos de compostagem, apresentados na Tabela 34. Devido ao facto de terem sido realizados muitos ensaios, optou-se por tratar apenas os dados dos ensaios da 2ª e da 3ª fase, pois decorreram com as condições operacionais definidas de acordo com os resultados das fases anteriores, no sentido de atingir os objectivos preconizados.

Tabela 34 - Fórmulas empíricas obtidas para os substratos e para os compostos nos diferentes ensaios

<i>Ensaio</i>	<i>Substrato</i>	<i>Composto</i>
BI0T040-55	C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> O <sub>17</sub> N	C <sub>45</sub> H <sub>78</sub> O <sub>35</sub> N
BI1T040-55	C <sub>22</sub> H <sub>38</sub> O <sub>17</sub> N	C <sub>45</sub> H <sub>78</sub> O <sub>34</sub> N
BI2T040-55	C <sub>24</sub> H <sub>43</sub> O <sub>19</sub> N	C <sub>35</sub> H <sub>61</sub> O <sub>27</sub> N
BI0T140-55	C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> O <sub>17</sub> N	C <sub>43</sub> H <sub>73</sub> O <sub>35</sub> N
BI1-10T040-55	C <sub>21</sub> H <sub>38</sub> O <sub>16</sub> N	C <sub>42</sub> H <sub>71</sub> O <sub>35</sub> N
BI1-30T040-55	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>15</sub> N	C <sub>48</sub> H <sub>82</sub> O <sub>40</sub> N
BI1-50T040-55	C <sub>17</sub> H <sub>31</sub> O <sub>14</sub> N	C <sub>35</sub> H <sub>61</sub> O <sub>30</sub> N

Observa-se que, nos substratos sem resíduo de aviário a fórmula empírica é muito semelhante. O facto de os substratos com aviário terem fórmulas empíricas distintas relativamente aos outros substratos e entre si dever-se-á às diferenças na fracção de azoto, proveniente do resíduo de aviário.

Foi previamente realizada uma análise elementar às películas e à grainha, constituintes do bagaço de uva, por um laboratório externo (ver Anexo B), a partir da qual se pode determinar também a fórmula empírica. Se considerarmos uma aproximação da constituição do bagaço de uva em 60% de películas e 40% de grainha (relação aproximada de acordo com uma análise visual), a fórmula empírica obtida é C<sub>27</sub>H<sub>42</sub>O<sub>16</sub>N, que não está muito diferente da fórmula obtida através da fracção de lípidos, proteínas e hidratos de carbono, do modo descrito, com excepção do coeficiente do carbono que assim é mais elevado. Contudo, as diferenças observadas podem ficar a dever-se ao facto de a fórmula empírica dos hidratos de carbono assumida (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N) não ser representativa dos hidratos de carbono constituintes do bagaço de uva, uma vez que não considera o elevado teor de lenhina, que conduz a um teor de carbono mais elevado.

Por outro lado, sabe-se que as reacções de compostagem são reacções com consumo de oxigénio e cujos produtos são, além do produto sólido, o dióxido de carbono, a água e NH<sub>3</sub>. Então, tendo sido determinadas as fórmulas empíricas da matéria orgânica, é possível escrever as equações de cada uma das reacções. Para o acerto das referidas equações é necessário conhecer o seu rendimento, que dará o coeficiente estequiométrico do composto. O rendimento pode ser determinado a partir do grau de conversão, através da equação 8.

$$\epsilon' = \frac{\text{mol composto}}{\text{mol resíduo}} = (1 - X_{sv}) \frac{M_{\text{resíduo}}}{M_{\text{composto}}} \quad \text{Eq. 8}$$

Assim, as equações químicas da compostagem nos diferentes ensaios são as apresentadas na Tabela 35.

Tabela 35 - Equações estequiométricas das reacções nos diferentes ensaios

Ensaio	Equação da Reacção
BI0T040-55	$C_{22}H_{42}O_{17}N + 5,86 O_2 \rightarrow 0,376 C_{45}H_{78}O_{35}N + 5,08 CO_2 + 5,4 H_2O + 0,624 NH_3$
BI1T040-55	$C_{22}H_{38}O_{17}N + 11,264 O_2 \rightarrow 0,235 C_{45}H_{78}O_{34}N + 11,425 CO_2 + 8,688 H_2O + 0,765 NH_3$
BI2T040-55	$C_{24}H_{43}O_{19}N + 7,4 O_2 \rightarrow 0,475 C_{35}H_{61}O_{27}N + 7,375 CO_2 + 6,225 H_2O + 0,525 NH_3$
BI0T140-55	$C_{22}H_{42}O_{17}N + 6,007 O_2 \rightarrow 0,401 C_{43}H_{73}O_{35}N + 4,757 CO_2 + 5,465 H_2O + 0,599 NH_3$
BI1-10T040-55	$C_{21}H_{38}O_{16}N + 5,233 O_2 \rightarrow 0,398 C_{42}H_{71}O_{35}N + 4,284 CO_2 + 3,968 H_2O + 0,602 NH_3$
BI1-30T040-55	$C_{19}H_{34}O_{15}N + 6,644 O_2 \rightarrow 0,264 C_{48}H_{82}O_{40}N + 6,328 CO_2 + 5,072 H_2O + 0,736 NH_3$
BI1-50T040-55	$C_{17}H_{31}O_{14}N + 6,822 O_2 \rightarrow 0,295 C_{35}H_{61}O_{30}N + 6,675 CO_2 + 5,445 H_2O + 0,705 NH_3$

A partir das equações das reacções de compostagem nos vários ensaios obtidas pode então determinar-se o coeficiente estequiométrico de produção de  $CO_2$  para cada reacção, representados na Tabela 36, utilizando a equação 9.

$$Y_{est} = \frac{\text{Coef.}_{CO_2} \cdot V_{molar\ ar} [PTN]}{X_{SV} \cdot M_{Re\ siduo}} \left[ dm_{CO_2}^3 \cdot g_{SVdeg.} \right] \quad \text{Eq. 9}$$

Tabela 36 - Coeficientes estequiométricos a partir dos vários componentes orgânicos

Ensaio	Coeficiente $[dm_{CO_2}^3/g_{svdeg.}]$ $Y_{est.}$
BI0T040-55	0,789
BI1T040-55	0,821
BI2T040-55	0,791
BI0T140-55	0,589
BI1-10T040-55	0,929
BI1-30T040-55	0,836
BI1-50T040-55	0,828

Uma outra forma de determinar o coeficiente da reacção é através do volume de  $CO_2$  acumulado e da massa de sólidos voláteis degradados, ao longo do processo de compostagem. A representação gráfica da relação entre estes dois parâmetros devolve um declive, que será o coeficiente da reacção. Os resultados obtidos por este método estão representados na Figura 31 e na Tabela 37.

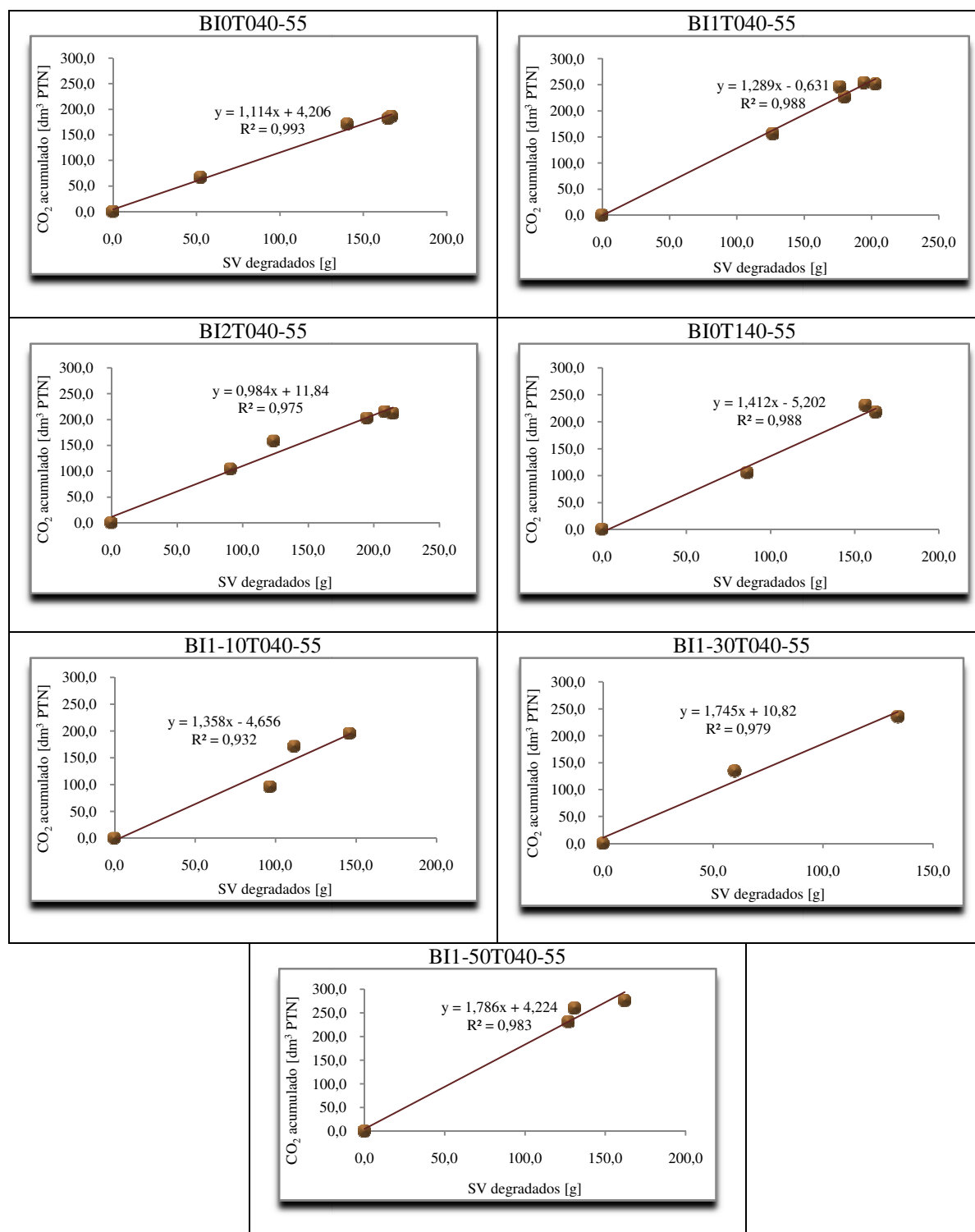


Figura 31 - Determinação dos coeficientes estequiométricos das reacções dos diferentes ensaios

Tabela 37 - Coeficientes estequiométricos das reacções a partir do volume de CO<sub>2</sub> e massa de SV

<i>Ensaio</i>	<i>Coeficiente</i> <i>[dm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub>/g<sub>svdeg.</sub>]Y<sub>exp.</sub></i>
BI0T040-55	1,114
BI1T040-55	1,289
BI2T040-55	0,984
BI0T140-55	1,412
BI1-10T040-55	1,358
BI1-30T040-55	1,745
BI1-50T040-55	1,786

Verifica-se que os coeficientes determinados pelos dois métodos diferem entre si, com um erro de 19,6 a 58,3%. Sendo as medições de volume de CO<sub>2</sub> e a determinação da massa de sólidos voláteis degradados independentes uma da outra, o balanço ao carbono poderá dar indicações de possíveis causas para a referida diferença. Efectivamente, ao realizar um balanço ao carbono, considerando por um lado o carbono correspondente ao volume de CO<sub>2</sub> libertado e medido pelo analisador de CO<sub>2</sub> e, por outro lado, a diferença de massa de carbono no início e no final do processo, estimado a partir da fracção de sólidos voláteis dividida por 1,8 (Haug, 1980), obtêm-se valores diferentes de 0g (desde 2,5 a 28,1% de diferença entre eles). Existe uma série de erros associados a estas medições, desde as leituras de CO<sub>2</sub> que não se consideraram ou ficaram por registar até aos erros experimentais associados à determinação da massa de sólidos voláteis e ainda à possível deficiente calibração do analisador de CO<sub>2</sub>.

Além do balanço ao carbono, também se verifica que os coeficientes de correlação dos pontos experimentais são apenas razoáveis, o que poderá igualmente estar associado aos erros referidos.

A evolução da massa de sólidos voláteis presentes no processo de compostagem (SV<sub>est</sub>) pode ser estimada com base nos valores dos coeficientes estequiométricos (Y<sub>exp</sub>) e no volume de CO<sub>2</sub> libertado, determinados de acordo com a Figura 31 e presentes na Tabela 37. Representando a massa de sólidos voláteis estimada em simultâneo com a massa de sólidos voláteis determinada experimentalmente obtêm-se a Figura 32.

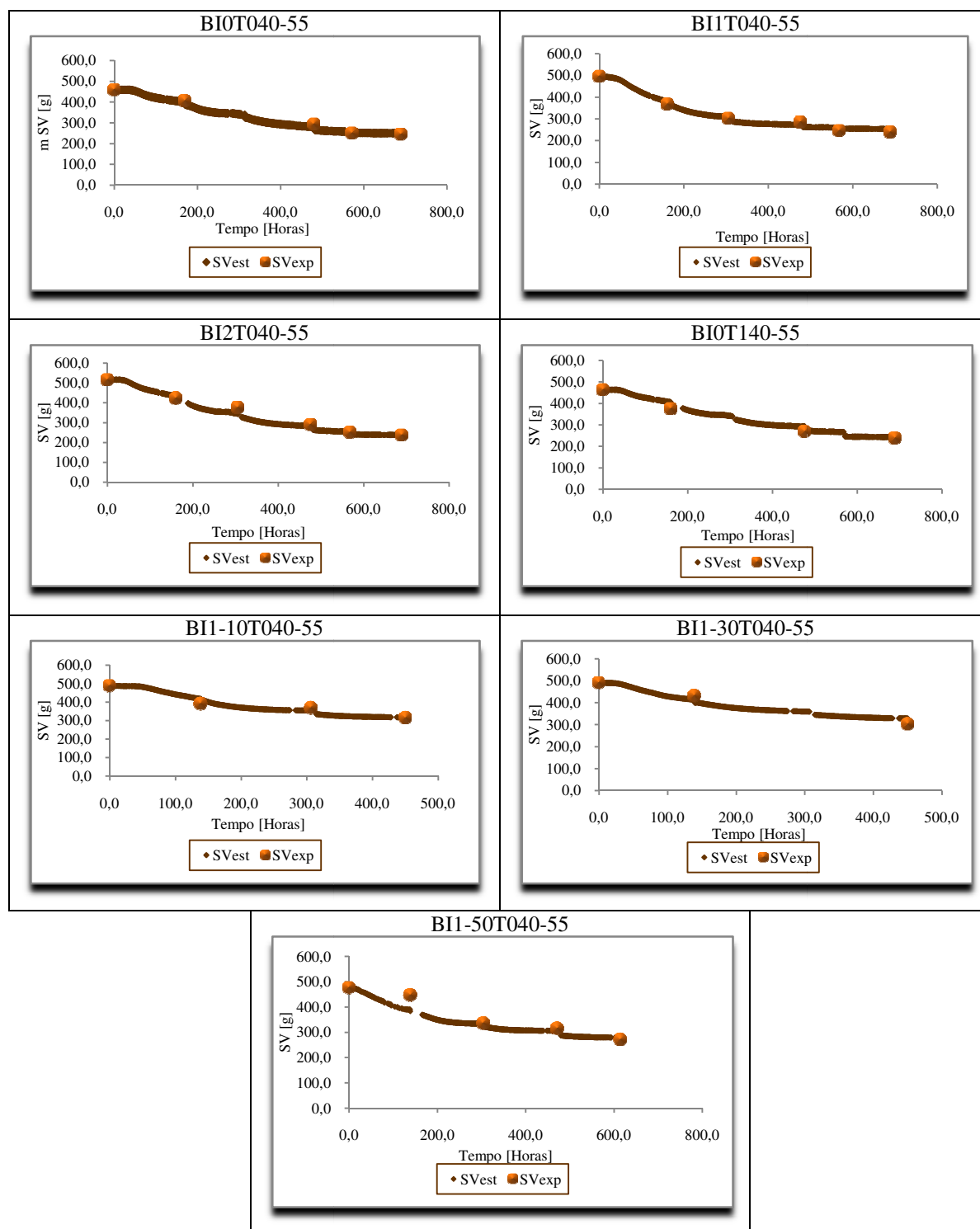


Figura 32 - Massa de sólidos voláteis presentes na massa em compostagem em cada ensaio, nos momentos de amostragem ( $SV_{exp}$ ) e estimada ( $SV_{est}$ )



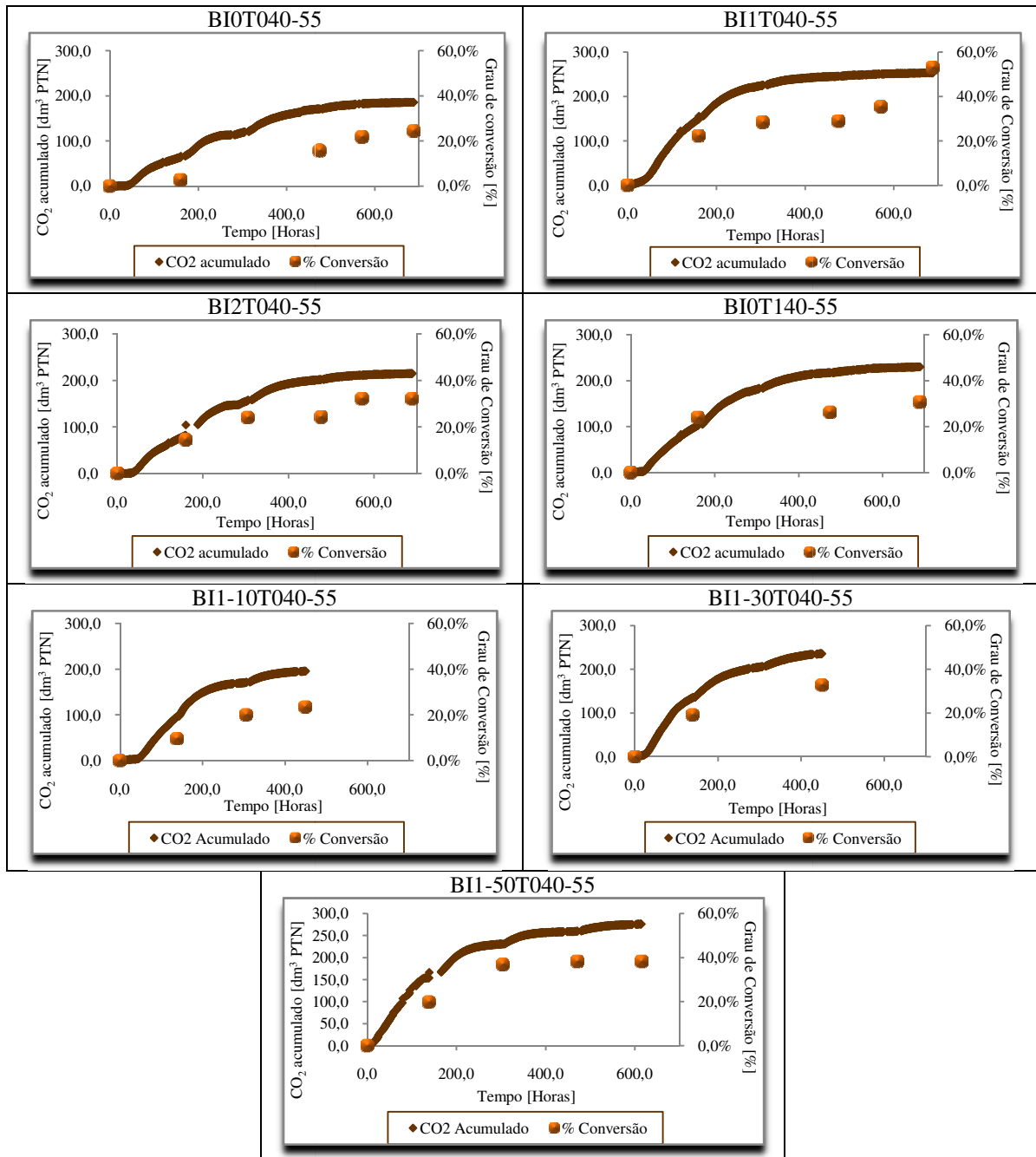
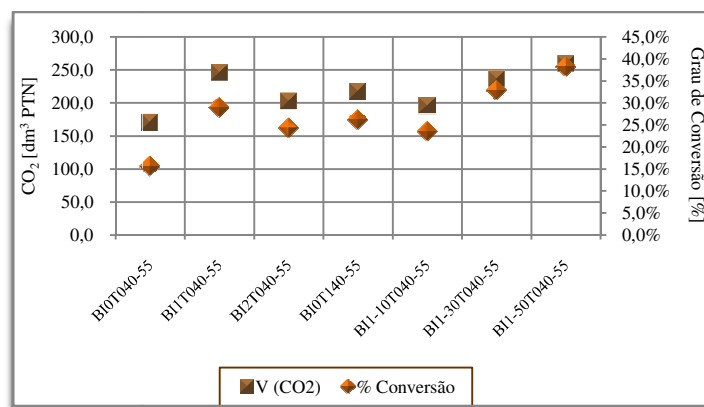


Figura 33 - Volume de CO<sub>2</sub> acumulado e grau de conversão de sólidos voláteis ao longo dos vários ensaios

A Figura 33 é uma representação do volume de CO<sub>2</sub> acumulado e do grau de conversão ao longo do tempo, nos vários ensaios. Pela sua análise constata-se que o maior grau de conversão de sólidos voláteis, bem como o maior volume acumulado de CO<sub>2</sub> se obtém para os ensaios com resíduo de aviário como inóculo. Contudo, é importante lembrar que o tempo de reacção não foi igual para todos estes ensaios, pelo que é necessário realizar uma análise considerando o mesmo tempo.



**Figura 34 - Volume de CO<sub>2</sub> e grau de conversão para 475 horas de reacção nos vários ensaios**

Observa-se na Figura 34, que representa, para um tempo de reacção de 475 horas, o volume de CO<sub>2</sub> acumulado e o grau de conversão atingido. Há uma relação directa entre estes dois parâmetros, isto é, quando o volume acumulado de CO<sub>2</sub> foi maior a conversão foi também maior e para os ensaios em que o volume de CO<sub>2</sub> acumulado foi menor também a conversão atingida foi menor.

É possível agora dizer que, nas condições dos ensaios experimentados o maior grau de conversão e o maior volume de CO<sub>2</sub> foram obtidos nos ensaios de compostagem de bagaço de uva com resíduo de aviário (BI1T040-55, BI1-10T040-55, BI1-30T040-55 e BI1-50T040-55), sobretudo no ensaio com 50% (m/m) de inóculo.

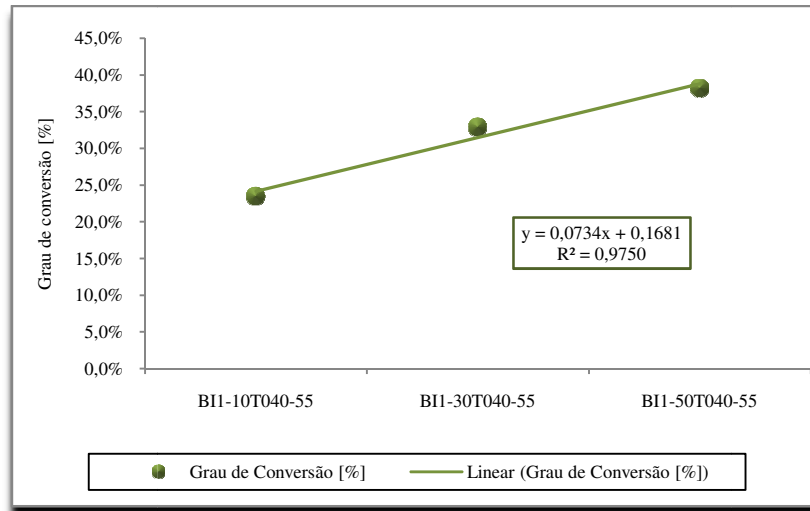
A questão que se coloca é se esse maior grau de conversão se deve à conversão ponderada de cada um dos resíduos ou se existe de facto um aumento da degradação do bagaço de uva devido à adição do resíduo de aviário. Para responder a esta questão é necessário conhecer a biodegradabilidade do bagaço de uva.

## 6.7. DETERMINAÇÃO DA BIODEGRADABILIDADE DO BAGAÇO DE UVA DESTILADO

Para determinar a biodegradabilidade do bagaço de uva destilado optou-se por duas abordagens:

- ✓ a partir dos resultados obtidos nos ensaios de bagaço com diferentes incrementos de resíduo de aviário, estabelecer uma relação matemática que, extrapolando para incremento zero indicará qual o grau de conversão esperado para o bagaço de uva destilado sem inóculo, no mesmo tempo de reacção e subsequente comparação com o valor obtido experimentalmente;
- ✓ estimativa da biodegradabilidade do bagaço de uva destilado, com base no teor em lenhina.

A Figura 35 representa as conversões obtidas ao final de 475 horas de reacção para as misturas de bagaço de uva destilado com 10%, 30% e 50% de resíduo de aviário e a respectiva regressão.



**Figura 35 - Grau de conversão para 475 horas de reacção nos ensaios de compostagem do bagaço de uva inoculado com 10%, 30% e 50% de resíduo de aviário sua regressão linear**

Para determinar qual seria a degradação obtida no caso de não se adicionar qualquer inóculo, ao fim das mesmas 475 horas de ensaio, basta conhecer o valor da ordenada na origem. Seria então 16,81%. Este valor, na realidade não é muito superior ao obtido no ensaio BI0T040-55, que foi de 15,56%, para o mesmo tempo de reacção.

Para fazer uma segunda abordagem baseada na biodegradabilidade do bagaço de uva é indispensável primeiramente definir de forma clara este conceito. Assim, a biodegradabilidade de um substrato pode ser entendida como a degradação máxima que um substrato pode atingir. Vários autores realizaram ensaios com diferentes substratos com o objectivo de determinar uma correlação entre o grau de degradação e o teor em lenhina, nomeadamente Komilis e Ham (2003) que estabeleceram uma correlação deste tipo em condições aeróbias, obtendo a relação expressa pela equação 10.

$$B = 0,85(\pm 0,084) - 0,01(\pm 0,0027)L \quad \text{Eq.10}$$

Onde,

B – biodegradabilidade

L – teor em lenhina (%bssc)

Aplicando esta correlação ao substrato em estudo, que apresenta uma fracção em lenhina de 51,68%, em bssc, obtém-se uma degradabilidade média de 33,32%, podendo variar entre 27,77% e 38,87%. O grau de conversão obtido no ensaio BI0T040-55 foi de 24,36% no final da reacção, ou seja, ficou abaixo do grau de conversão máximo que seria possível obter, sendo contudo um grau de degradação que sugere ser possível atingir a biodegradabilidade estimada pela equação 10 no caso de se prolongar mais o tempo do ensaio.

Estes resultados obtidos, por qualquer uma das abordagens, sugerem que a inoculação do substrato não aumentará significativamente o grau de conversão do bagaço de uva destilado. Contudo, atentando nos resultados obtidos e na disponibilidade do resíduo de aviário, a sua mistura com o bagaço de uva surge como um modo interessante de valorizar dois resíduos orgânicos que necessitam de ser tratados, com potenciais benefícios na qualidade dos compostos obtidos e com rentabilização do bagaço de uva destilado.

## 6.8. VELOCIDADE DE REACÇÃO

Partindo da derivada numérica da curva de  $CO_2$  acumulado ao longo do tempo do processo e da massa de sólidos voláteis presente em cada instante determinou-se a velocidade da reacção. Para a determinação da derivada numérica utilizou-se a expressão matemática para pontos não equidistantes<sup>9</sup>. A velocidade da produção de  $CO_2$  é dada pela equação 11.

$$r_{CO_2} = \frac{dCO_2}{dt} \cdot \frac{44}{22,4} \cdot 10^{-3} \cdot \frac{1}{m_{sv}} \left[ \frac{mg_{CO_2}}{g_{sv} \cdot h} \right] \quad \text{Eq. 11}$$

Como se pode ver através das representações gráficas da velocidade da libertação de  $CO_2$  da Figura 36, a velocidade aumenta em todos os ensaios nas primeiras horas de reacção atingindo um primeiro pico ao fim de aproximadamente 100 horas de reacção. Depois começa a diminuir gradualmente. Quando a temperatura passava dos 40°C para os 55°C surgia um novo pico, geralmente superior ao obtido anteriormente, sugerindo que a reacção que ocorre à temperatura termófila apresente uma constante cinética diferente da reacção à temperatura mesófila.

Posteriormente, é possível observar abrandamentos na produção de  $CO_2$  que poderão dever-se à diminuição do teor em humidade do material e ao esgotamento do substrato. Também na velocidade de reacção é visível a influência exercida pela correcção de humidade e o revolvimento, que ocorrem durante as amostragens, demonstrado nos gráficos pelos picos de velocidade que surgem logo após estas ocorrerem que significam aumento da intensidade microbiológica.

<sup>9</sup> Derivada de  $y_n$  em  $x_n$  com base nos pontos  $y_{n-1}$  e  $y_{n+1}$  e nos intervalos da variável independente  $h_1 = x_n - x_{n-1}$  e  $h_2 = x_{n+1} - x_n$  dada por  $y'_n = \frac{h_1^2 y_{n+1} + (h_2^2 - h_1^2) y_n - h_2^2 y_{n-1}}{h_1 h_2 (h_1 + h_2)}$

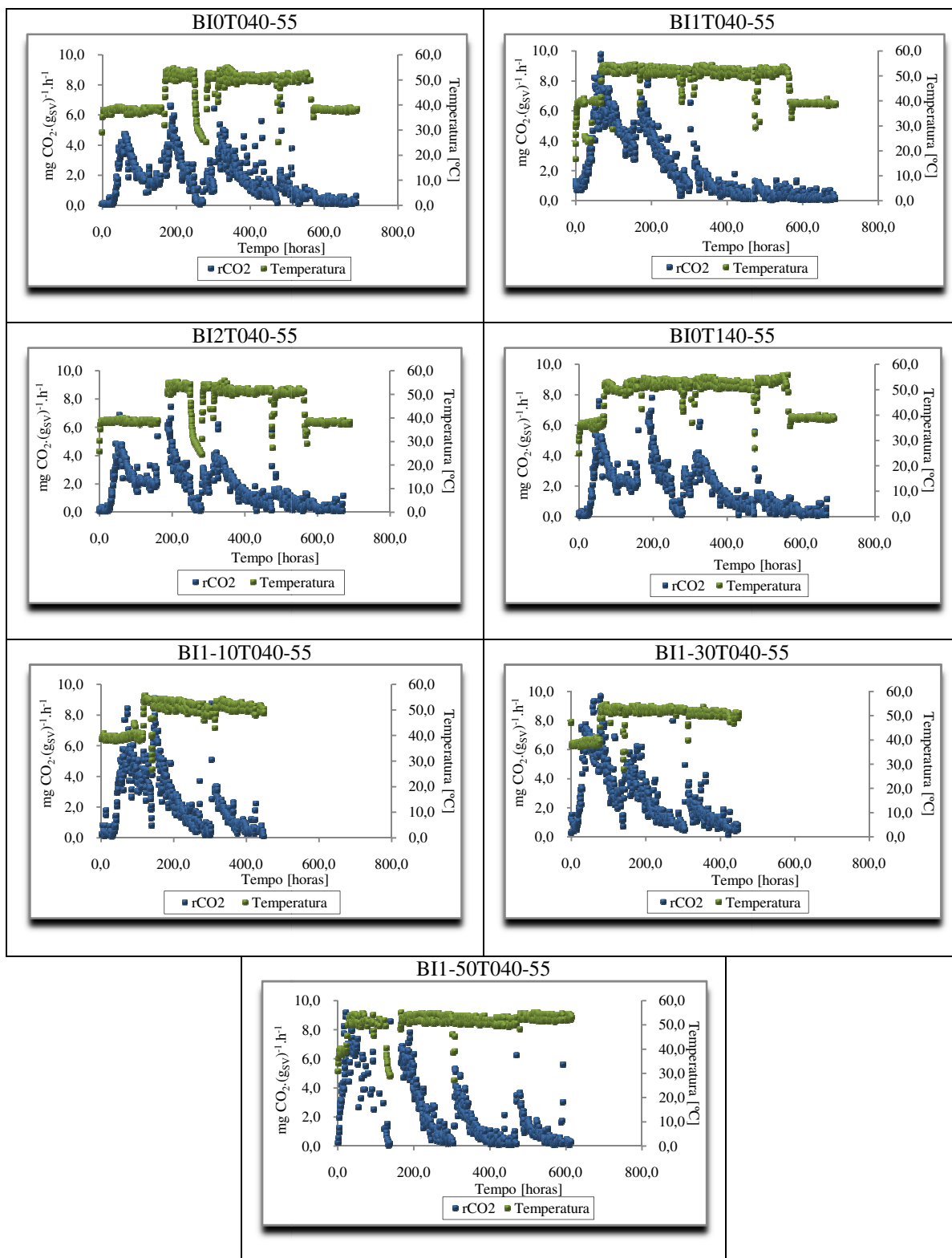


Figura 36 - Velocidade da reacção e temperatura de operação ao longo do processo em cada compostor

## 6.9. AVALIAÇÃO DO MATERIAL COMPOSTADO

Depois do tempo de reacção, os materiais obtidos foram retirados dos cestos, transferidos para recipientes e colocados num local com boas condições para a maturação. De acordo com o que foi referido na secção 4.1.1, são vários os parâmetros que podem dar indicações sobre o grau de maturação e/ou estabilização do composto. Desses, determinou-se a razão C:N, realizaram-se ensaios de fitotoxicidade e determinaram-se as substâncias húmicas. Com excepção da razão C:N que foi determinada logo após o final da reacção, os outros parâmetros foram determinados antes da reacção, após 15 e 30 dias de maturação e, para alguns ensaios, após 45 dias de maturação. Os resultados são apresentados a seguir.

### 6.9.1. Razão C:N

De acordo com a caracterização dos substratos e dos produtos finais presentes nas Tabelas 5,6,7,8,26 e 30, o resumo dos resultados obtidos para a razão C:N está apresentado na Tabela 38.

**Tabela 38 - Valores da razão C:N para os substratos e produtos finais de compostagem**

<b>Ensaio</b>	<b>C:N Substrato</b>	<b>C:N Composto</b>
BI0T040-55	26,47	49,64
BI1T040-55	25,14	48,17
BI2T040-55	29,08	39,81
BI0T140-55	26,47	49,79
BI1-10T040-55	24,80	46,90
BI1-30T040-55	22,06	53,08
BI1-50T040-55	19,65	40,37

Constata-se que as razões C:N iniciais encontravam-se todas dentro do intervalo favorável ao processo, podendo no entanto as misturas com 30 e 50% de resíduo de aviário ter conduzido a perdas maiores de azoto por libertação de  $\text{NH}_3$ , retardando a decomposição.

Por outro lado, as razões C:N dos produtos finais de compostagem encontram-se todas acima dos valores desejáveis (entre 12 e 20). Porém, devido à indisponibilidade do carbono, nos substratos com elevado teor de lenhina estas razões C:N não serão problemáticas, do ponto de vista da aplicação do resíduo no solo.

### 6.9.2. Ensaio de vaso

Para a realização dos ensaios de fitotoxicidade foram desenvolvidos testes de vaso que consistiram na sementeira de uma massa igual de sementes de azevém (*Lolium multiflorum*) em vasos contendo uma mistura homogênea de um meio de crescimento rico em nutrientes, turfa, e composto numa proporção de 75:25 ou 50:50 (v/v), respectivamente. Foi ainda realizado um branco, no qual se utilizou apenas turfa. A escolha do azevém prende-se com o facto de ser uma planta de rápido crescimento e de não necessitar muitos cuidados para se desenvolver. As sementes foram deixadas germinar e crescer durante 15 dias, em condições de luz e água favoráveis. No final desses dias a biomassa verde foi cortada e levada a secar em estufa a 105°C, 24 horas. Foi depois determinado o índice de germinação, de acordo com a equação 12. Os resultados são apresentados nas Tabelas 39, 40 e 41 e a classificação foi feita de acordo com a Tabela 2.

$$IG = \frac{m_{amostra\ sec\ a} [g]}{m_{branco\ sec\ o} [g]} \quad \text{Eq. 12}$$

Como se pode ver pela análise das Tabelas 40 e 41, nenhum dos produtos obtidos apresenta qualquer fitotoxicidade para o crescimento das plantas podendo ser utilizado como substrato de suporte de culturas. Contudo, o bagaço de uva tal e qual poderá apenas ser usado como correctivo orgânico de solos (ver Tabela 39).

A realização dos testes ao longo do tempo de maturação permitiu ver que ao fim de 30 dias de maturação o índice de germinação diminui invariavelmente, o que leva a pensar que se desenvolverá alguma substância ao longo do período de maturação que será menos favorável ao crescimento das plantas, sem que no entanto apresente fitotoxicidade que impeça o crescimento das mesmas.

**Tabela 39 - Resultado do teste de vaso e índice de germinação para o bagaço de uva tal e qual**

Bagaço de Uva (tal e qual)	% B.U.	IG	Classificação
	25	0,99	Está suficientemente maturado para ser usado como correctivo orgânico do solo, mas não pode ser usado como constituinte de suporte a culturas
	50	0,88	

**Tabela 40 - Resultados do teste de vaso e índice de germinação para os produtos da compostagem do bagaço de uva simples, inoculado com aviário ou casca de laranja e com correcção de pH**

<i>Ensaio</i>	<i>% composto</i>	<i>Tempo de maturação</i>	<i>IG</i>	<i>Classificação</i>
BI0T040-55	25	15 dias	1,28	O composto é de óptima qualidade e pode ser usado como substrato de suporte de culturas
	50		1,20	
	25	30 dias	1,10	O composto é de óptima qualidade e pode ser usado como substrato de suporte de culturas
	50		0,99	
	25	45 dias	1,24	O composto é de óptima qualidade e pode ser usado como substrato de suporte de culturas
	50		1,11	
BI1T040-55	25	15 dias	1,43	O composto é de óptima qualidade e pode ser usado como substrato de suporte de culturas
	50		1,37	
	25	30 dias	1,22	O composto é de óptima qualidade e pode ser usado como substrato de suporte de culturas
	50		1,08	
	25	45 dias	1,22	O composto é de óptima qualidade e pode ser usado como substrato de suporte de culturas
	50		1,22	
BI2T040-55	25	15 dias	1,36	O composto é de óptima qualidade e pode ser usado como substrato de suporte de culturas
	50		1,36	
	25	30 dias	1,13	O composto é de óptima qualidade e pode ser usado como substrato de suporte de culturas
	50		1,09	
	25	45 dias	1,38	O composto é de óptima qualidade e pode ser usado como substrato de suporte de culturas
	50		1,26	
BI0T140-55	25	15 dias	1,30	O composto é de óptima qualidade e pode ser usado como substrato de suporte de culturas
	50		1,26	
	25	30 dias	1,12	O composto é de óptima qualidade e pode ser usado como substrato de suporte de culturas
	50		1,13	
	25	45 dias	1,20	O composto é de óptima qualidade e pode ser usado como substrato de suporte de culturas
	50		1,16	



**Tabela 41 - Resultados do teste de vaso e índice de germinação para os produtos de compostagem do bagaço de uva inoculado com diferentes razões de resíduo de aviário**

<i>Ensaio</i>	<i>% composto</i>	<i>Tempo de maturação</i>	<i>IG</i>	<i>Classificação</i>
BI1-10T040-55	25	15 dias	1,57	O composto é de óptima qualidade e pode ser usado como substrato de suporte de culturas
	50		1,52	
	25	30 dias	1,12	O composto é de óptima qualidade e pode ser usado como substrato de suporte de culturas
	50		1,16	
BI1-30T040-55	25	15 dias	1,68	O composto é de óptima qualidade e pode ser usado como substrato de suporte de culturas
	50		1,40	
	25	30 dias	1,22	O composto é de óptima qualidade e pode ser usado como substrato de suporte de culturas
	50		1,24	
BI1-50T040-55	25	15 dias	1,60	O composto é de óptima qualidade e pode ser usado como substrato de suporte de culturas
	50		1,58	
	25	30 dias	1,23	O composto é de óptima qualidade e pode ser usado como substrato de suporte de culturas
	50		1,24	

### 6.9.3. Substâncias Húmicas

A análise das substâncias húmicas foi realizada apenas ao longo da fase de maturação. Como se pode ver pela análise dos gráficos da Figura 37 o carbono húmico total mantém-se aproximadamente constante, atribuindo-se as variações a erros experimentais, o que sugere que o composto se encontra já maturado. Também a Taxa de Humificação (TH), determinada através da equação 13, apresenta valores que se mantêm igualmente mais ou menos constantes. O valor da TH indicado por Tomati *et al* (2002) como indicador da estabilidade do composto é 60%. A comparação da TH entre os diferentes ensaios permite ainda ver que a maior taxa de humificação se obtém para os ensaios com resíduo de aviário com casca de arroz, sobretudo no ensaio com 50% de inóculo. Contudo o valor da TH não passa dos 22,3%, ficando abaixo do valor desejado.

$$\%TH = \frac{CAH[\%] + CAF[\%]}{COT[\%]} \times 100 \quad \text{Eq. 13}$$

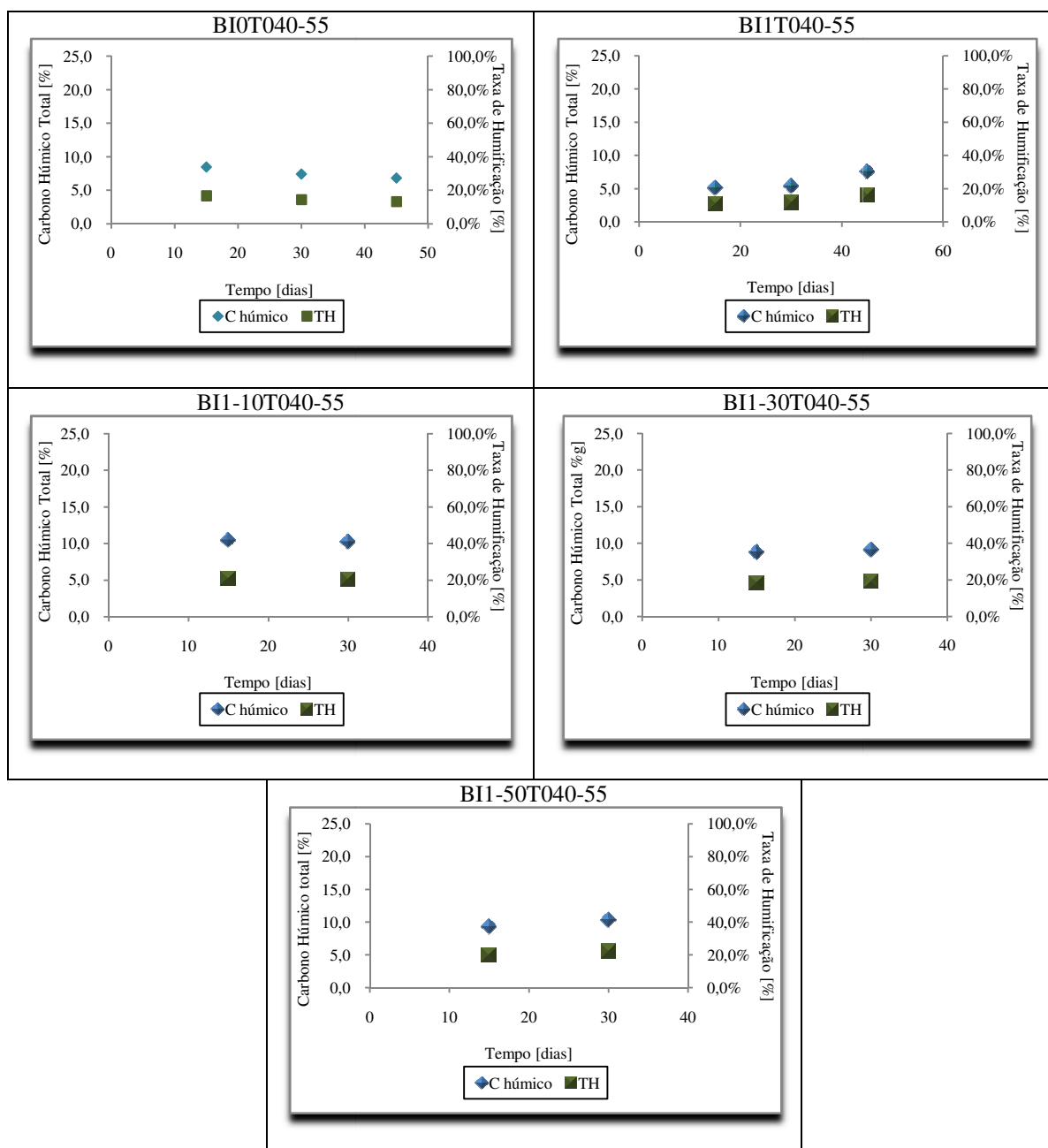


Figura 37 - Variação da massa de carbono húmico total e da taxa de humificação durante o período de maturação

O teor em substâncias húmicas varia ao longo do processo de compostagem e espera-se que varie também após o final do processo, durante a maturação do composto, uma vez que será indicativo do seu grau de maturação. Em princípio, a tendência é para se verificar um aumento do teor de ácidos húmicos ao longo do tempo, mas como se pode observar nos gráficos da Figura 38 nem sempre tal acontece, apesar de, na totalidade, o carbono húmico se manter constante. Seria pois necessário um estudo mais aprofundado de modo a perceber a razão da instabilidade do teor de ácidos húmicos ao longo do período de maturação, bem como da razão AH/AF.

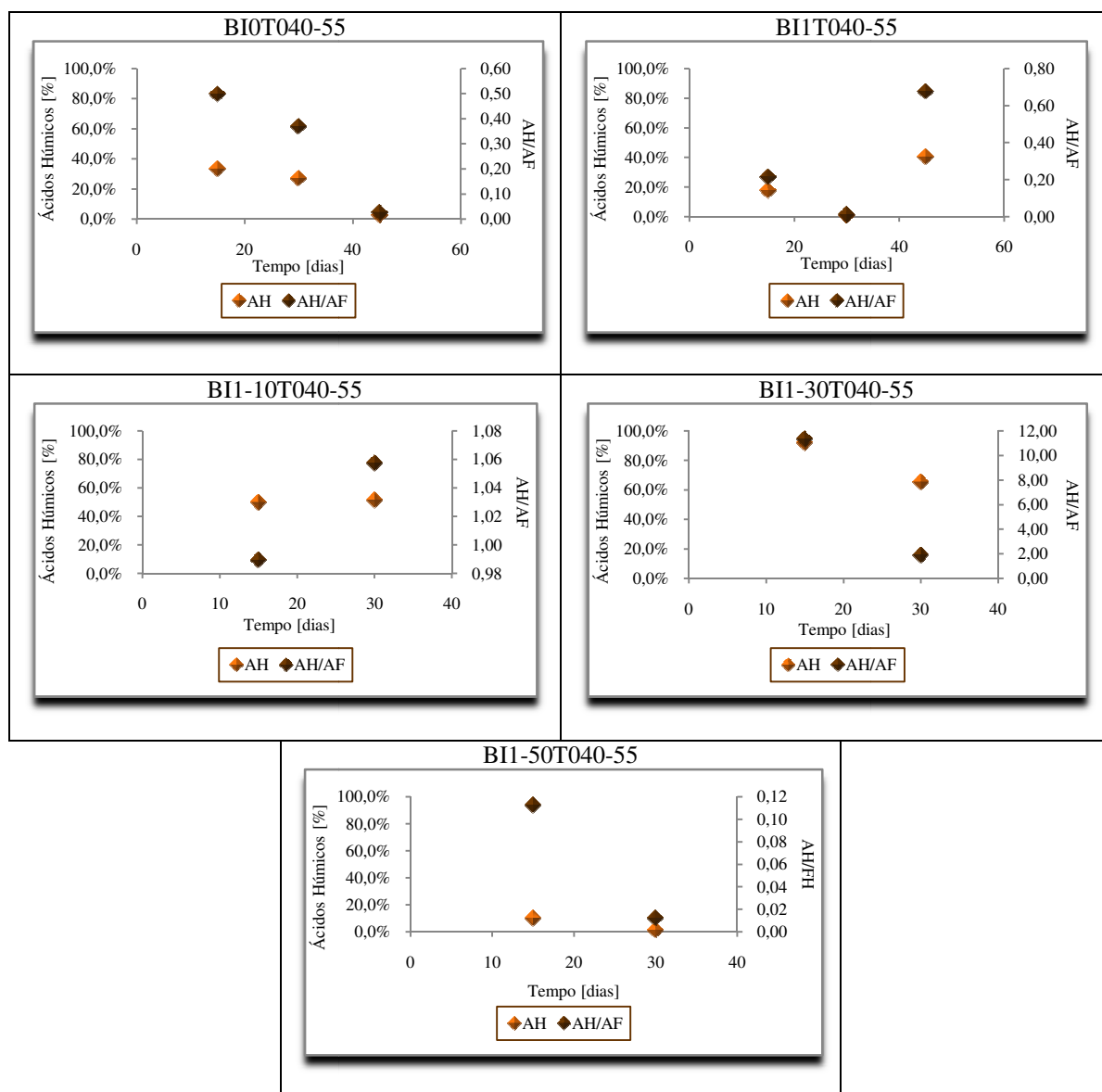


Figura 38 - Variação do teor de ácidos húmicos e da razão AH/AF ao longo do período de maturação

Apenas se determinou o teor de substâncias húmicas para os ensaios com bagaço de uva simples e para os quatro ensaios com resíduo de aviário, por se considerar que este inóculo era o que apresentava maior interesse devido à sua disponibilidade e aumentar a rentabilidade do subproduto da destilação do bagaço de uva.

### 6.10. CUMPRIMENTO DOS CRITÉRIOS PARA ATRIBUIÇÃO DO RÓTULO ECOLÓGICO

De modo a tornar mais clara e rápida a percepção do cumprimento ou não dos critérios exigidos para a atribuição do rótulo ecológico, relativamente aos parâmetros analisados, esquematizou-se uma tabela tipo *checklist* (Tabela 42), na qual o visto (✓) significa que o critério é cumprido.

**Tabela 42 - Análise do cumprimento dos critérios para o rótulo ecológico**

Parâmetro	Ensaio						
	BIOT040-55	BI1T040-55	BI2T040-55	BIOT140-55	BI1-10T040-55	BI1-30T040-55	BI1-50T040-55
Ingredientes	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Substâncias Perigosas	Não determinado						
Contaminantes Físicos	Não determinado						
Azoto	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Comportamento do produto	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Saúde e Segurança	Não determinado						
Sementes e propágulos	Não determinado						

A Tabela 42 resume os parâmetros analisados, relativamente aos quais qualquer um dos produtos da compostagem obedece aos critérios para a atribuição do rótulo ecológico europeu de acordo com a Decisão 2006/799/CE de 3 de Novembro. Contudo, ficam ainda por determinar vários critérios que poderiam ou não conduzir a situações diferentes. Embora, nos critérios considerados por esta Decisão, não serem referidos limites relativamente ao valor do pH e razão C:N os resultados obtidos são um pouco elevados. No entanto tal não se reflectiu nos testes de vaso. Convém ainda referir que, sendo necessária uma declaração da estabilidade da matéria orgânica nas informações fornecidas com o produto, seria necessário aprofundar mais os estudos relativamente ao teor em substâncias húmicas, como já se referiu.

## CAPÍTULO 7. CONCLUSÕES

Depois da realização deste estudo é então possível chegar a algumas conclusões.

Uma primeira conclusão é que é necessário controlar o pH da massa em compostagem. Tal pode ser feito através da adição de uma substância com efeito tamponizante, como o  $\text{CaCO}_3$ , ou através da manutenção da temperatura dentro de uma gama mesófila até que o valor de pH se aproxime de valores neutros. O pH é um parâmetro determinante para processo de compostagem deste subproduto. Uma vez controlado este parâmetro com as temperaturas mesófilas, o maior grau de conversão é obtido nos ensaios que decorrem a 55°C, ou seja nos ensaios identificados com 40-55.

Relativamente à adição de inóculo, o bagaço de uva destilado quando sujeito a um processo de compostagem sem qualquer tipo de inóculo apresenta um grau de conversão inferior ao obtido quando é inoculado, quer com resíduo de aviário, quer com casca de laranja. Comparando ainda os resultados do grau de conversão obtidos com cada um dos inóculos, é possível concluir que o resíduo de aviário permite obter um grau de conversão bastante superior ao obtido com o recurso à casca de laranja.

Analisando então os ensaios com diferentes fracções de resíduo de aviário, sublinhando que os resultados se aplicam ao resíduo de aviário utilizado, com casca de arroz, com as características particulares que tem, o maior grau de conversão foi obtido para a razão 50:50, bagaço de uva e resíduo de aviário.

Em valor absoluto, os graus de conversão obtidos são relativamente baixos em qualquer dos ensaios. Contudo os resultados reflectem a influência do elevado teor em lenhina, uma vez que estão muito próximos da biodegradabilidade estimada do substrato.

Assim, atentando nos resultados obtidos e na disponibilidade do resíduo de aviário, a sua mistura com o bagaço de uva surge como um modo interessante de valorizar dois resíduos orgânicos que necessitam de ser tratados, com potenciais benefícios na qualidade dos compostos obtidos e com rentabilização do bagaço de uva destilado.

De um modo geral, é possível obter compostos com características favoráveis à sua aplicação no solo. Tal é confirmado pelos resultados dos testes de vaso, sendo pouco relevante a fracção em volume, 25 ou 50%, utilizada.

De modo a complementar a avaliação da qualidade do composto seria necessário realizar testes adicionais como testes respirométricos, análise da população microbiana, nomeadamente a patogénica.

Apesar de os parâmetros analisados cumprirem os requisitos necessários para a atribuição do rótulo ecológico europeu, seria necessário analisar outros parâmetros e ainda proceder a afinações do processo, nomeadamente no que respeita ao arejamento e à correcção de humidade, de modo a obter um composto de qualidade superior. Como foi referido o substrato apresenta muito baixa capacidade de retenção pelo que a água lixivia com facilidade conduzindo a um baixo teor de humidade, desfavorável à actividade microbiológica.

Embora não tenha sido realizado, seria importante analisar a distribuição do azoto durante o processo, uma vez que as elevadas temperatura e sobretudo o arejamento forçado são condições que podem conduzir à perda de  $\text{NH}_3$  arrastando-o na corrente gasosa.

Deste modo, para que a compostagem do bagaço de uva destilado fosse realizada a uma escala industrial, seria necessária garantir que as temperaturas elevadas fossem mantidas durante bastante tempo, bem como um teor de humidade e oxigenação favorável à actividade microbiana através da frequente adição de água remeximento mecânico ou arejamento forçado, respectivamente, o que, na prática acarreta custos acrescidos ao processo.

Seria interessante proceder a ensaios de compostagem do bagaço de uva destilado em pilha, sem controlo da temperatura para avaliar a sua capacidade de autocontrolo do pH e verificar se por si só seria capaz de elevar a temperatura de modo a garantir a sanitização do produto final e sobretudo para determinar qual o grau de conversão assim obtido. Deste modo poder-se-ia aumentar o interesse da aplicação deste processo, do ponto de vista económico. Permitiria também conhecer a rapidez do processo de estabilização que, se por um lado não é crítica devido à sazonalidade do processo industrial que origina o subproduto, por outro lado quer-se o menor tempo possível, de modo a colocar o composto no mercado.

A utilização do bagaço de uva destilado tal e qual, isto é sem ser sujeito a processo de compostagem, embora apresente resultados inferiores aos produtos da sua compostagem, não implica problemas de fitotoxicidade, podendo ser utilizado como correctivo de solos. À primeira vista este facto poderia levar a ponderar a hipótese de comercializar então o bagaço de uva destilado tal e qual, uma vez que já possui características favoráveis aos solos. Porém, o subproduto tal e qual não se apresenta estabilizado e a sua comercialização ensacado seria inviável, pois poderiam ser desenvolvidas condições desfavoráveis no interior da embalagem, nomeadamente condições propícias ao desenvolvimento de fungos que degradariam anaerobiamente o produto ou com efeito negativo nas culturas.

Outra razão que desencoraja a comercialização do bagaço de uva destilado, tal e qual, ainda associado ao facto de não se encontrar estabilizado é que esta característica não permite a designação de composto, que, por definição, é um produto estabilizado.

Assim, tendo em conta o objectivo deste estudo que consistia na avaliação do potencial de aproveitamento orgânico do bagaço de uva destilado, de acordo com os resultados obtidos nestes ensaios laboratoriais, considerando o grau de conversão obtido, que melhorou com a adição de outros resíduos, que por si só o subproduto não é fitotóxico, levanta-se a hipótese de a valorização orgânica do bagaço de uva destilado em estudo ser mais interessante no caso de este subproduto ser adicionado a outros materiais e não como substrato principal do processo de compostagem. A opção de valorização orgânica do subproduto da destilação do bagaço de uva deverá ser acompanhada de uma avaliação económica das diferentes alternativas locais.

## **BIBLIOGRAFIA**

American Society for Testing and Materials (1984). "Standard methods for ash in wood" D 1102-84. Philadelphia. American Society for Testing and Materials

Amlinger, F., Peyr, S., Cuhls, C. (2008). "Green house gas emissions from composting and mechanical biological treatment", *Waste Management & Research*, (26) pp.47 - 60

Anderson, J. (1998). "When food is your best friend", *Alternative Medicine, Digest* (21)

Bach, P. D., Nakasaki, K., Shoda, M., Kubota, H. (1987). "Thermal Balance in Composting Operations", *Journal of Fermentation Technology*, vol. 65 (2) pp. 199 - 209

Bertoldi, M., Vallini, G., Pera, A. (1983). "The Biology of Composting: a Review", *Waste Management & Research*, (1) pp. 157 - 176

Bibliografia de procedimentos laboratoriais

Brito, L. M. (2007) *Manual de Compostagem da Escola Superior Agrária de Ponte de Lima*, Escola Superior Agrária, Instituto Superior de Viana do Castelo, disponível em URL:[http://www.ci.esapl.pt/mbrito/compostagem/Manual\\_de\\_compostagem%20capa.htm](http://www.ci.esapl.pt/mbrito/compostagem/Manual_de_compostagem%20capa.htm), (acedido em setembro 2008)

Castaldi, P., Alberti, G., Merella, R., Melis, P. (2005). "Study of the organic matter evolution during municipal solid waste composting aimed at identifying suitable parameters for the evaluation of compost maturity", *Waste Management*, (25) pp. 209 - 213

CCDR Centro, (2006). "Como distinguir resíduo/ sub-produto", <http://www.ccdrc.pt/ambiente/folder.2006-03-31.8247626453/folder.2006-03-31.3114397167/definicao> (acedido em Setembro de 2008)

Cegarra, J., Albuquerque, J. A., González, J., Tortosa, G., Chaw, D. (2006). " Effects of the forced ventilation on composting of a solid olive-mill by-product ("alperujo") managed by mechanical turning", *Waste Management* (26) pp. 1377 - 1383

Código de Boas Práticas Agrícolas para a protecção da água contra a poluição com nitratos de origem agrícola", Portal do Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas,  
URL:[http://www.minagricultura.pt/oportal/extcnt/docs/FOLDER/PROT\\_TEMAS/F\\_AMBIENTE/MADRPCNT\\_AMB\\_CDGPRCT/3-FERTILIZANTES.HTM](http://www.minagricultura.pt/oportal/extcnt/docs/FOLDER/PROT_TEMAS/F_AMBIENTE/MADRPCNT_AMB_CDGPRCT/3-FERTILIZANTES.HTM), (acedido em Setembro 2008)

Decisão da Comissão 2006/799/CE de 3 de Novembro de 2006, estabelece os critérios ecológicos revistos e os requisitos de avaliação e verificação para a atribuição do rótulo ecológico comunitário aos correctivos de solos, *Jornal Oficial da União Europeia* de 24 de Novembro de 2006, L 325 pp. 28 - 34

Decreto-Lei 152/2002 de 23 de Maio, aprova relativo a aterros de resíduos. Diário da República, nº 119, I Série-A, de 23 de Maio de 2002, pp. 4680 - 4699

Decreto-Lei 178/2006 de 5 de Setembro, aprova o regime geral da gestão de resíduos. Diário da República, nº 171, I Série, de 5 de Setembro de 2006, pp. 6526 - 6545

Diaz, L. F. (1993). "Composting and recycling municipal solid waste", Boca Raton : Lewis

Direcção Geral do Ambiente (2000). "Relatório do Estado do Ambiente 1999". Versão online disponível em [http://www2.apambiente.pt/portal/page?\\_pageid=73,408080&\\_dad=portal&\\_schema=PORTAL&docs=10582412&cboui=10582412](http://www2.apambiente.pt/portal/page?_pageid=73,408080&_dad=portal&_schema=PORTAL&docs=10582412&cboui=10582412) (acedido em Setembro de 2008)

Direcção Regional de Agricultura de Entre-Douro e Minho (2006). Relatório de ensaio - teste de fitotoxicidade

Directiva 1999/31/CE de 26 de Abril de 1999, relativa à deposição de resíduos em aterros, Jornal Oficial da União Europeia, de 16 de Julho de 1999, L 182 pp. 1 - 19

Favoino, E. and Hogg, D. (2008). "The potencial role of compost in reducing greenhouse gases", Waste Management & Research, (26) pp. 61 - 69

García-Gómez, A., Bernal, M. P. and Roig, A. (2005). "Organic Matter Fractions Involved in Degradation and Humification Process During Composting", Compost Science & Utilization, vol. 13 (2) pp. 127 - 135

Gomes, A. P. (2001). "Fundamentos de compostagem de resíduos sólidos", Tese de Doutoramento. Universidade de Aveiro

Gomes, A. P. (2007). "Operações de Tratamento de Resíduos", Apontamentos teóricos da disciplina. Departamento de Ambiente e Ordenamento. Universidade de Aveiro

Granit, T., Chen, Y., Hadar, Y. (2007). "Humic acid bleaching by white-rot fungi isolated from biosolids compost", Soil Biology & Biochemistry, (39) pp. 1040 - 1046

Grapeseedoil (2008). About grapeseed oil. Acedido em Setembro de 2008 em [www.grapeseedoil.com/about.php](http://www.grapeseedoil.com/about.php)

Haug, R. T., (1980). "Compost Engineering – Principles and Practice". Ann Arbor Science Publishers Inc. USA

Haug, R. T., (1993). "The practical handbook of compost engineering". Lewis

Infovini (2008a). "Como se faz um vinho". Acedido em Setembro de 2008 em <http://www.infovini.com/pagina.php?codPagina=23>

Infovini (2008b). "Cultura da vinha". Acedido em Setembro de 2008 em <http://www.infovini.com/pagina.php?codPagina=7>



Infovini (2008c). "Viticultura - Ciclo vegetativo". Acedido em Setembro de 2008 em [http://www.infovini.com/pagina.php?codPagina=52&codItem=117#\\_submenu](http://www.infovini.com/pagina.php?codPagina=52&codItem=117#_submenu)

James, C. (1995). "Analytical chemistry of foods". Blackie Academic & Professional.

Katharina, M., Ena, S., Johannes, T., Erwin, B. (2007). "Humus - a quality criterion for compost. Infrared spectroscopy (FTIR)- a new evaluation tool and its application in practice", ABF Boku. Vienna

Komilis, D. P., Ham, R. K. (2003). "The effect of lignin and sugars to the aerobic decomposition of solid wastes", *Waste Management*, (23) pp. 419 - 423

Kulcu, R. e Yaldiz, O. (2005). " Composting dynamics and optimum mixture ratio of chicken manure and vineyard waste", *Waste Management and Research*. (23) pp. 101 - 105

López, M. J., Vargas-Garcia, M. d C., Suárez-Estrella, F., Moreno, J. (2006). " Biodelignification and humification of horticultural plant residues by fungi", *International Biodeterioration & Biodegradation*, (57) pp. 24 – 30

Matos, M. A. A., Pereira, F. J. M. A. (2003). "Operações de tratamento biológico. Compostagem", in *Tratamento e Gestão de Resíduos Sólidos, apontamentos teóricos da disciplina*, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro

Matos, M. A., Gomes, A. P., Tarelho, L. A., Nunes, M. I., Ferreira, V., Marques, A. S., Teixeira, C. A., Bentes, I. (2008). "O QREN e a oportunidade para uma gestão integrada de resíduos em Portugal". Apresentação ao 13º Encontro Nacional de Saneamento Básico, Covilhã, Outubro de 2008

Mendham, J., Denney, R. C., Barnes, J. D., Thomas, M. J. K. (2002). "Análise Química Quantitativa" Vogel. Ed. LTC, 6ª Edição

Miller, F. C., (1996). "Composting of Municipal Solid Waste and its Components", in *Microbiology of Solid Waste*, pp. 115 – 153

Mineral Information Institute. (2008). "Perlite". Acedido em Setembro 2008 em <http://www.mii.org/Minerals/photoperlite.html>

Ministério da Agricultura Desenvolvimento Rural e Pescas (1999). "Manual básico de práticas agrícolas: conservação do solo e da água". Versão online disponível em [http://portal.min-agricultura.pt/portal/page/portal/MADRP/PT/servicos/mediateca/publicacoes/publicacoes/ficheiros/Man\\_Basico\\_Praticas\\_Agri.pdf](http://portal.min-agricultura.pt/portal/page/portal/MADRP/PT/servicos/mediateca/publicacoes/publicacoes/ficheiros/Man_Basico_Praticas_Agri.pdf) (acedido em Setembro 2008)

NP EN ISO 14040 (1997) Gestão ambiental. Avaliação do ciclo de vida. Princípios e Enquadramento. Instituto Português da Qualidade. Lisboa

Pato, O. (1992). "O vinho - Sua preparação e Conservação". 9ª Edição. Nova colecção técnica agrícola (2). Clássica Editora, Lisboa

Peres, J. A., Lucas, M., Claro, J. (2007). "Processos de Tratamento e valorização dos resíduos e efluentes das unidades de azeite", apresentação oral no centro cultural de Macedo de Cavaleiros. Departamento de Química. Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro. Disponível em <http://www.residuosdonordeste.pt/nordeste21/josealcidesperes.pdf> (acedido em 3 de Outubro de 2008).

Peynaud, E. (1993). "Conhecer e trabalhar o vinho". Litexa Editora, Lda.

Rynk, R. (2003). "The art in the Science of Compost Maturity", *Compost Science and Utilization*, Vol. 11 (2) pp. 94 – 95

Sanches, A. P. C. (2007). "Aplicação do processo de compostagem na estabilização de resíduo de aviário", Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro

Santos, J. Dias dos (2007), "Caracterização Físico-química e biológica em diferentes laboratórios de produtos obtidos a partir da compostagem de resíduos orgânicos biodegradáveis" Tese de Mestrado. Departamento de Zoologia e Antropologia. Faculdade de Ciências. Universidade do Porto.

Santos, J. Quelhas dos, (1995) "Fertilização e Poluição – reciclagem agro-florestal de resíduos orgânicos" Cap. 4. Lisboa: J. Santos

Santos, L. M. C. (2001). "Resíduos com interesse agrícola - evolução de parâmetros da sua compostagem", *Série Estudos*, (Instituto Politécnico de Bragança)

Senesi, N. (1989). "Composted materials as organic fertilizers", *The Science of the Total Environment*, (81/82) pp. 521 – 542

Silva, L. M. L. R. (2003). "Caracterização dos subprodutos da vinificação", *Spectrum in Millenium* ( 28) pp.123 - 133 disponível em <http://www.ipv.pt/millenium/Millenium28/default.htm>

Smårs, S., Gustafsson, L., Beck-Friis, B., Jönsson, H. (2002). "Improvement of the composting time for household waste during na initial low pH phase by mesophilic temperature control", *Bioresource Technology*, (84) pp. 237 - 241

Smidt, E., Meissel, K., Schmutzer, M., Hinterstoisser, B. (2008). "Co-composting of lignin to build up humic substances - Strategies in waste managment to improve compost quality", *Industrial Crops and Products* (27) pp. 196 - 201

Sundberg, C., Jönsson, H. (2007). "Higher pH and faster decomposition in biowaste composting by increased aeration", *Waste Management*, (28) pp. 518 - 526

Sylla, Y. B., Kuroda, M., Yamada, M., Matsumoto, N. (2006). "Feasibility study of a passive aeration reactor equipped with vertical pipes for compost stabilization of cow manure", *Waste Management Research*, (24) pp. 456 - 464

Tang., J-C., Shibata, A., Zhou Q., Katayama, A. (2007). "Effect of Temperature on Reaction Rate and Microbial Community in Composting of Cattle Manure with Rice Straw", *Journal of Bioscience and Bioengineering*, vol. 104 (4) pp. 321 - 328

Tomati, U., Belardinelli, M., Andreu, M., Galli, E., Capitani, D., Proietti, N. e Simone, C. De (2002). "Evaluation of commercial compost quality", *Waste Management & Research*, (20) pp. 389 - 397

Vieira, A., Franco, C., Marques, F, Rosa, F. Monsanto, M. (2006). "Avaliação do potencial de biomassa da região do Algarve", Relatório Final. Parceria AREAL - INETI.

Wilson, D. C. (2007). "Development drivers for waste management", *Waste Management & Research*, (25) pp. 198 - 207

Zeroresíduos (2008). Compostagem doméstica - Processo de compostagem. Acedido em Setembro de 2008 em [http://www.zeroresiduos.info/index.php?option=com\\_compostagem&task=view&id=142&Itemid=111](http://www.zeroresiduos.info/index.php?option=com_compostagem&task=view&id=142&Itemid=111)

Zmora-Nahum, S., Markovitch, O., Tarchitzky, J., Chen, Y. (2005). "Dissolved organic carbon (DOC) as a parameter of compost maturity", *Soil Biology & Biochemistry*, (37) pp. 2109 - 2116

Zorzi Gianni (1988). "Prodizione ed impiego del compost", Corso di aggiornamento e specializzazione. Istuto Agrario Provinciale San michele All'Adige. Trento

Zucconi, F., Forte, M., Monaco, A., Bertoldi, M. (1981)a. "Biological Evaluation of Compost Maturity", *Biocycle*

## ANEXO A - CRITÉRIO DE CHAUVENET

Dado um conjunto de valores medidos ou determinados experimentalmente, alguns dos elementos desse conjunto extrapolarão a tendência dominante. Poderão efectivamente tratar-se de medições erradas ou ter um significado físico interessante. Por esta razão não podem ser rejeitados sem recorrer a um determinado critério. No caso em estudo, o recurso a um critério de rejeição de dados está relacionado com o facto de as determinações terem sido realizadas em tempo e possivelmente condições diferentes, pelo que os valores obtidos devem ser validados.

Sejam  $n$  medições de uma grandeza, de modo que os resultados seguem uma distribuição Gaussiana, que fornece a probabilidade de que um dado valor medido esteja desviado da média esperada, de um determinado valor. Não se pode esperar probabilidade menor que  $1/n$ . Assim, se a probabilidade para o desvio de um certo valor medido é menor que  $1/n$ , poderá ser eliminado do conjunto de dados.

O critério de Chauvenet especifica que um valor medido pode ser rejeitado se a probabilidade  $m$  de obter o desvio em relação à média é menor que  $1/2n$ . A tabela A-1 apresenta os valores da razão do desvio em relação ao desvio padrão para vários valores de  $n$ , de acordo com o critério considerado.

**Tabela A-1 – Critério de Chauvenet para rejeição de valor medido.**

Número de leituras, $n$	<i>Razão entre o máximo desvio aceitável e o desvio padrão, <math>d_{\max}/\sigma</math></i>
3	1,38
4	1,54
5	1,65
6	1,73
7	1,80
10	1,96
15	2,13
25	2,33
50	2,57
100	2,81
300	3,14
500	3,29
1000	3,48

Para aplicar o critério de Chauvenet para eliminar valores segue-se o seguinte método:

1. Calcular o desvio do valor medido em relação à média dos valores medidos e o seu desvio padrão;
2. Determinar a razão entre as duas grandezas calculadas;
3. Comparar o valor da razão obtido com os valores da Tabela A-1, eliminando os pontos que sejam superiores ao critério limite;
4. Calcular novo valor médio e novo desvio padrão, sem incluir os pontos eliminados.

O critério poderia até ser repetido mais uma vez, para a eliminação de mais pontos, entretanto o procedimento não é recomendável, basta uma vez. Se diversos pontos extrapolarem o critério limite estabelecido, é provável que o sistema de instrumentação seja inadequado, ou que o processo sendo medido seja extremamente variável.

O critério de Chauvenet, então, fornece uma base consistente para a tomada de decisão de excluir ou não um dado de um conjunto de valores medidos.

Neste estudo o critério de Chauvenet foi aplicado na determinação dos teores de humidade, sólidos voláteis e cinzas.

## ANEXO B - ANÁLISES ELEMENTARES AO BAGAÇO DE UVA

LABORATÓRIO DE ANÁLISES				
<p>Designação da(s) amostra(s): Bagaço de uva 3 (nº 697/06)</p> <p>Análise pedida por: 3. ....</p> <p>Local de amostragem: .....</p> <p>Responsável pela recolha da(s) amostra(s): .....</p> <p>Data de recepção da(s) amostra(s): 06.11.02.</p> <p>Data de início e conclusão dos ensaios: 06.11.02 a 06.11.09.</p> <p>Data de emissão do boletim de ensaios: 06.11.10.</p>				
PARÂMETRO	RESULTADO	UNIDADES	OBS.	MÉTODO
Azoto <sub>bs</sub>	2,30	%	**	Análise Elementar
Carbono <sub>bs</sub>	50,5	%	**	Análise Elementar
Enxofre <sub>bs</sub>	≤100	ppm	**	Análise Elementar
Hidrogénio <sub>bs</sub>	6,40	%	**	Análise Elementar
Cinzas <sub>bs</sub>	6,8	%	*	LAQ/MI 04
Humidade	58	%		LAQ/MI 01
PCS <sub>bs</sub> - Poder Calorífico Superior	19,8	MJ/kg	*	ASTM D 1989
PCI <sub>bs</sub> - Poder Calorífico Inferior	18,5	MJ/kg	***	ASTM D 1989
PCS <sub>iq</sub> - Poder Calorífico Superior	8,36	MJ/kg	***	ASTM D 1989
PCI <sub>iq</sub> - Poder Calorífico Inferior	6,36	MJ/kg	***	ASTM D 1989
Os resultados apresentados referem-se exclusivamente à(s) amostra(s) ensaiada(s).				
LABORATÓRIO DE ANÁLISES				
<p>Designação da(s) amostra(s): Bagaço de uva 4 (nº 698/06)</p> <p>Análise pedida por: 3. ....</p> <p>Local de amostragem: .....</p> <p>Responsável pela recolha da(s) amostra(s): .....</p> <p>Data de recepção da(s) amostra(s): 06.11.02.</p> <p>Data de início e conclusão dos ensaios: 06.11.02 a 06.11.09.</p> <p>Data de emissão do boletim de ensaios: 06.11.10.</p>				
PARÂMETRO	RESULTADO	UNIDADES	OBS.	MÉTODO
Azoto <sub>bs</sub>	2,05	%	**	Análise Elementar
Carbono <sub>bs</sub>	53,3	%	**	Análise Elementar
Enxofre <sub>bs</sub>	≤100	ppm	**	Análise Elementar
Hidrogénio <sub>bs</sub>	6,98	%	**	Análise Elementar
Cinzas <sub>bs</sub>	4,4	%	*	LAQ/MI 04
Humidade	45	%		LAQ/MI 01
PCS <sub>bs</sub> - Poder Calorífico Superior	20,3	MJ/kg	*	ASTM D 1989
PCI <sub>bs</sub> - Poder Calorífico Inferior	18,8	MJ/kg	***	ASTM D 1989
PCS <sub>iq</sub> - Poder Calorífico Superior	11,1	MJ/kg	***	ASTM D 1989
PCI <sub>iq</sub> - Poder Calorífico Inferior	9,16	MJ/kg	***	ASTM D 1989
Os resultados apresentados referem-se exclusivamente à(s) amostra(s) ensaiada(s).				

Figura 1 - Boletins de análise ao folheto (em cima) e à gralha (em baixo), onde consta a análise elementar

A partir da análise elementar realizada pelo laboratório externo à grainha e ao folhelho, apresentada nos boletins de análise da Figura 1, foi determinada a fórmula empírica do material em estudo, o subproduto da destilação do bagaço de uva, considerando uma razão de 70% de folhelho e 30% de grainha, baseada na análise visual.